

Synthese und Spektroskopie angereicherter stickstoffendohedraler Fullerene

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur Burkart Gölde
aus Offenbach

Berichterstatter:	Professor Dr. K.-P. Dinse
Mitberichterstatter:	Professor Dr. M. Böhm
Tag der Einreichung:	18.05.2001
Tag der mündlichen Prüfung:	02.07.2001

Darmstadt 2001

D17

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie, Fachgebiet Physikalische Chemie III, unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Klaus-Peter Dinse in der Zeit von Juli 1996 bis Januar 2001 durchgeführt.

Danksagung

Allen, die diese Arbeit ermöglicht und zu ihrem Gelingen beigetragen haben, möchte ich herzlich danken! Mein Dank gilt deshalb ...

... Herrn Prof. Dr. Klaus-Peter Dinse für die interessante Aufgabenstellung, seine wertvollen Anregungen und Hinweise sowie seine Förderung meiner Teilnahme an internationalen Konferenzen.

... Herrn Prof. Dr. Michael Böhm für die Übernahme des Koreferates und die vielen fachlichen Diskussionen, die ganz wesentlich zum Erfolg beitragen haben.

... Herrn Prof. Dr. Alois Weidinger vom Hahn-Meitner-Institut in Berlin für die gute Zusammenarbeit in vielen interessanten Projekten und die Ermöglichung meines Forschungsaufenthalts am Hahn-Meitner Institut in Berlin.

... Herrn Professor Dr. Klaus-Heinrich Homann für die Bereitstellung einer analytischen HPLC-Anlage.

... Herrn Dipl.-Ing. Peter Jakes für seine tatkräftige Unterstützung mit kreativen Lösungsansätzen bei Problemen aller Art.

... dem Käfer, Dr. Markus Waiblinger, vom Hahn-Meitner-Institut in Berlin für die gute Zusammenarbeit. Durch seine unkonventionelle Sicht der Dinge und seine Begeisterungsfähigkeit brachte er viele Impulse in die Kooperation.

... Herrn Dr. Norbert Weiden für die Unterstützung bei der Durchführung der EPR-Messungen.

... Herrn Prof. Dr. Manfred-M. Kappes und Dr. Frank Hennrich (Universität Karlsruhe) für die Messung der DRIFT-Spektren.

... Herrn Prof. Dr. Andreas Hirsch und Dipl.-Chem. Uwe Reuther (Universität Erlangen) für die Bereitstellung einer präparativen Trennsäule.

... Herrn Dipl.-Ing. Stefan Türck (MPI für Polymerforschung Mainz) für die zahlreichen Massenspektren.

... Herrn Dipl.-Ing. Richard Wendel und allen Mitarbeitern der Werkstatt für die Konstruktion und präzise Anfertigung der Apparaturen und die schnelle Hilfe auch bei kleinen Problemen.

... meinen Vertiefungspraktikanten Dipl.-Ing. Matthias Adler und Dipl.-Ing. Maik Dröscher, die viele wertvolle Experimente durchgeführt haben.

... Herrn Dr. Christoph Saal für das Korrekturlesen und Herrn Dr. Hanno Käß für die Einführung in die ENDOR-Spektroskopie.

... Herrn Gerd Wolf für die Erstellung zahlreicher Abbildungen und der ganzen Arbeitsgruppe der PCIII für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Nicht zuletzt möchte ich Pia Mondal danken, für mehr als auf dieser Seite Platz hätte.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	7
2	Die Welt der Fullerene	9
3	Theoretische Grundlagen	13
3.1	Grundbegriffe der Elektronen-Paramagnetischen Resonanz	13
3.1.1	Die Elektron Austausch Wechselwirkung	14
3.1.2	Die Feinstruktur	14
3.1.3	Die Hyperfeinstruktur	15
3.1.4	Die Kernquadrupolwechselwirkung	16
3.1.5	Pulverspektren	17
3.2	Die dipolare Linienbreite im starren Gitter	21
3.3	ENDOR-Spektroskopie	22
3.3.1	ENDOR-Spektroskopie mit gepulsten Methoden	23
3.4	Die Eigenschaften des N@C ₆₀	27
4	Experimentelles	29
4.1	Synthesereaktoren	29
4.2	Die Synthese von stickstoffendohedralen Fullerenen	33
4.3	Die EPR Spektrometer	34
5	Synthese und Spektroskopie des N@C₆₀-C₆₀	35
5.1	Fullerendimere	35
5.1.1	Die Eigenschaften des C ₁₂₀	39
5.1.2	Nebenprodukte	41
5.1.3	Die Synthese des N@C ₆₀ -C ₆₀	41
5.2	Experimentelles	42
5.3	Mechanochemische Synthese	43
5.4	EPR Messungen am N@C ₆₀ -C ₆₀	51
5.5	Zusammenfassung	54

6	Das beidseitig dotierte Dimer $N@C_{60}$-$N@C_{60}$	55
6.1	Klassische und atomare Computer	56
6.2	Implementation von Quantencomputern	59
6.2.1	Der Ionenfallen Computer	60
6.2.2	Der NMR/EPR-Computer	60
6.3	Rechenvorschriften	61
6.4	Der $N@C_{60}$ - $N@C_{60}$ -Computer	63
6.4.1	Das $N@C_{60}$ - $N@C_{60}$	63
6.4.2	Die Simulation eines $N@C_{60}$ - $N@C_{60}$ EPR Spektrums	64
6.5	Zusammenfassung	76
7	Anreicherung stickstoffendohedraler Fullerene mit der HPLC	77
7.1	Einführung	77
7.1.1	Das Retentionsmodell	78
7.2	Experimentelles	79
7.3	Die Bestimmung der Trennparameter	80
7.4	Die Anreicherung von $N@C_{60}$	87
7.5	$N@C_{60}$ EPR-Spektren im Festkörper	89
7.6	Analyse der $N@C_{60}$ -Pulver-Linienbreite	89
7.7	Die schmalen Linien	96
7.8	Die Anreicherung von $N@C_{70}$	98
7.9	Zusammenfassung	102
8	ENDOR Spektroskopie an $N@C_{70}$	103
8.1	Einleitung	103
8.2	Experimentelles	103
8.3	ENDOR Spektroskopie an $N@C_{70}$	104
8.4	Zusammenfassung	114
9	Die lichtinduzierte Freisetzung von Stickstoff aus $N@C_{60}$ und $N@C_{70}$	116
9.1	Einführung	116
9.2	Experimentelles	116
9.3	Der lichtinduzierte Zerfall von $N@C_{60}/N@C_{70}$	117
9.4	Zusammenfassung	121
10	Zusammenfassung	122
A	Boolsche Algebra	133
B	Shift-Operatoren	135
C	Die Eigenwerte des Hamiltonian von $N@C_{60}$-$N@C_{60}$	136

D Das Programm Madelung.cc	138
E Das Programm M2.cc	140

Symbole und Abkürzungen

A	Hyperfeinkopplungs-Tensor
a_{iso}	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstante
A _{dip}	Dipolarer Anteil des Hyperfeinkopplungstensors
B	Magnetische Flussdichte
c.w.-EPR	Continuous wave EPR
DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform
ENDOR	Electron nuclear double resonance
EPR	Electron paramagnetic resonance
FID	Free induction decay
FT	Fourier transform
FTICR	Fourier-transform ion cyclotron resonance
g_e/g_n	g-Faktor des Elektrons / Kernels
h	Plancksches Wirkungsquantum
MALDI	Matrix assisted laser desorption ionization
M_n	ntes Moment
mw	Mikrowelle
NMR	Nuclear magnetic resonance
Q	Kernquadrupolkopplungstensor
rf	Radiofrequenz
S	Elektronenspin-Quantenzahl
\hat{S}	Elektronenspin-Operator
XPS	X-Ray Photoelektronenspektroskopie
β_e/β_n	Bohrsches Magneton / Kernmagneton
γ	Gyromagnetisches Verhältnis
ΔB_{pp}	Linienbreite peak-to-peak, Abstand der beiden Extrema einer EPR-Linie
μ	Magnetisches Moment
μ_0	Permeabilität des Vakuums, Induktionskonstante
ν	Frequenz
σ	Varianz einer Gausslinie
$\hat{\mathcal{H}}$	Hamiltonoperator

Kapitel 1

Einführung

Fullerene haben bereits lange vor ihrer Entdeckung durch Kroto und Smalley [Kro85] im Jahre 1985 die Phantasie der Forscher beschäftigt. Aufgrund ihrer hohen Punktsymmetrie wirken die Strukturen von Fullerenen ästhetisch. Dies gilt insbesondere für den prominentesten Vertreter dieser Klasse, das C_{60} , das mit seiner ikosaedrischen Molekülstruktur eine hohe sphärische Symmetrie aufweist. Diese hohe Punktsymmetrie macht die Fullerene auch deshalb für die Chemie interessant, da viele Spektren sehr einfach sind. So besteht das Infrarotspektrum von C_{60} , das nach der Formel $3n - 6$ über 174 Schwingungsfreiheitsgrade verfügt, nur aus 4 Linien [Krä90b] (n Anzahl der Atome). Das ^{13}C NMR-Spektrum zeigt aufgrund der Äquivalenz aller Atome nur eine Linie [Tay90, Aij90].

Fullerene bieten drei Ansatzpunkte für chemische Modifikationen. Durch Additionsreaktionen an die ungesättigten Valenzen erhält man *exohedrale* Addukte. Das Ersetzen von Kohlenstoffatomen aus der Käfighülle durch z.B. Stickstoffatome zum $C_{59}\text{N}$ bezeichnet man als *substitutionelles* Doping. Schließlich bieten Käfigstrukturen noch die Möglichkeit, Atome oder Verbindungen in den Hohlraum einzubringen. Verbindungen dieser Art bezeichnet man als *endohedrale* Komplexe. Zur Kennzeichnung endohedraler Komplexe hat sich in der Literatur die Schreibweise $\text{X}@C_n$ durchgesetzt, bei der sich ein Atom oder Cluster X im Inneren eines Fullerenkäfig aus n -Kohlenstoffatomen befindet.

Ein besonders interessantes System der endohedralen Fullerene ist das $\text{N}@C_{60}$. Diese Verbindung, die von Almeida-Murphy *et al.* 1996 bei der Suche nach endohedralen Komplexen des Wasserstoffs entdeckt worden war [Alm96], ist deshalb außergewöhnlich, da hier zum ersten Mal ein hochreaktives Stickstoffatom in seinem elektronischen Quartett-Grundzustand ($^4\text{S}_{3/2}$) bei Zimmertemperatur im Inneren eines C_{60} -Käfigs stabilisiert werden konnte. Die Existenz dieser Verbindung zeigt nun sofort, daß die innere Oberfläche eines Fullerenmoleküls chemisch völlig inert sein muß. Fullerene können somit chemische Fallen darstellen, in denen sonst unzugängliche Spezies bei milden Bedingungen untersucht werden können. Auch eignet sich $\text{N}@C_{60}$ hervorragend als chemische Sonde, da es Änderungen der elektronischen Umgebung über seine Nullfeldaufspaltung und Hyperfeinkopplung detektieren kann. Diese Eigenschaft wurde von Gruß bei der Untersuchung von

Mono- und Polyaddukten der Malonsäure und des N@C₆₀ benutzt [Gru99].

In den letzten Jahren ist das Interesse an polymeren Fullerenen deutlich gewachsen. Polymerisationsreaktionen unter Einfluß von Licht und hohem Druck erzeugen jedoch meistens eine schlecht definierte Mischung ein-, zwei- oder dreidimensionaler Polymere, die zudem unlöslich in organischen Lösungsmitteln sind. Sie lassen sich deshalb nur schwer charakterisieren. Die gezielte Synthese eines C₆₀-Dimers, welches man als kleinsten Baustein eines Fullerenpolymers ansehen kann, ermöglicht, den Einfluß der chemischen Modifikation auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften zu studieren. Diese Synthese gelang Wang *et al.* im Jahr 1997 [Wan97]. In der vorliegenden Arbeit sollen die Untersuchungen der Eigenschaften von Fullerendimeren um die Methode der Elektronenparamagnetischen Resonanz (EPR) erweitert werden. Dazu muß einer der Käfige mit einem endohedral gebundenen Stickstoffatom dotiert werden. Dadurch wird es direkt möglich sein, die Modifikationen der elektronischen Struktur, die durch die Dimerisierung hervorgerufen wird, zu untersuchen.

Dotiert man dagegen beide Käfige des Dimers, so sollten zwischen den Stickstoffatomen definierte magnetische Wechselwirkungen bestehen, die im Zusammenhang mit dem relativ jungen Forschungsgebiet des *quantum computing* von großem Interesse sind. Diese Kopplungswechselwirkungen und eine Simulation des daraus resultierenden EPR-Spektrums werden in Abschnitt 6.4 besprochen. Die Synthese eines beidseitig dotierten Dimers erfordert jedoch als Ausgangsmaterial eine Mischung aus C₆₀ und N@C₆₀, die mindestens 1% N@C₆₀ enthält. Bei der Synthese des N@C₆₀, die in Abschnitt 4.2 detailliert besprochen wird, entsteht nur ein Anteil von 10⁻⁵ 'gefüllten' Käfigen. Da die Linien des EPR-Spektrums aufgrund verschwindender Wechselwirkungen mit dem Käfig extrem schmal sind, ließen sich bislang auch solch geringe Konzentrationen mit der EPR noch gut nachweisen. Andere spektroskopische Methoden erfordern jedoch wesentlich höhere Konzentrationen. Obwohl die Retentionszeitdifferenz bei der chromatographischen Trennung zwischen C₆₀ und N@C₆₀ sehr gering ist, kann man die endohedralen Fullerene mit der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) anreichern. Der Aufbau einer automatisierten HPLC-Anlage und die Ergebnisse der Anreicherung von N@C₆₀ und N@C₇₀ werden in Kapitel 7 vorgestellt. Erst mit der Verfügbarkeit angereicherter Proben war es möglich, die stickstoffendohedralen Fullerene mit Doppelresonanzverfahren wie der *Electron Nuclear Double Resonance* (ENDOR) Spektroskopie zu untersuchen, da Messungen an Proben mit geringer Signalstärke sehr zeitintensiv werden. Die Untersuchung von N@C₇₀ Proben mit der ENDOR-Spektroskopie, deren Ergebnisse in Kapitel 8 vorgestellt werden, ermöglichten einen detaillierten Einblick in das Wechselspiel der einzelnen magnetischen Wechselwirkungen. Schließlich ist die Kenntnis der thermischen und optischen Stabilität der untersuchten Verbindungen für praktisches Arbeiten von großem Interesse. Während die thermische Stabilität bereits von Pietzak und Waiblinger *et al.* eingehend untersucht wurde [Pie98, Wai00], werden in dieser Arbeit in Kapitel 9 erstmals Untersuchungen zur Stabilität stickstoffendohedraler Verbindungen gegenüber Laserlicht vorgestellt.

Kapitel 2

Die Welt der Fullerene

1985 begann die Karriere der Fullerene bei ihrer Entdeckung durch Kroto und Smalley [Kro85] bei der Suche nach interstellarem Staub. Bedingt durch die Synthese mittels Laserverdampfung von Graphit waren nur kleinste Mengen an C_{60} verfügbar. Es dauerte noch einmal 5 Jahre bis Krätschmer und Huffman ein Verfahren [Krä90a] entwickelten, bei dem Fullerene in makroskopischen Mengen gewonnen werden konnten. Nun war das Material vielen Forschergruppen in der ganzen Welt zugänglich und wurde eingehend untersucht. 1991 wurde C_{60} von der Zeitschrift Nature zum Molekül des Jahres gewählt und 1996 erreichte seine Karriere den Zenit als Kroto, Smalley und Curl der Nobelpreis für Chemie verliehen wurde.

Fullerene bilden Käfigstrukturen aus reinem Kohlenstoff und sind damit neben Graphit und Diamant dessen dritte Modifikationen. Das bekannteste Fulleren ist das C_{60} . Es besteht aus 12 Fünfring- und 20 Sechsringfragmenten. Das fußballförmige Molekül hat einen Durchmesser von 0.7 nm und kristallisiert unter Normalbedingungen in einem kubisch flächenzentrierten (fcc) Gitter mit einer Gitterkonstanten von 1.42 nm.

Neben C_{60} gibt es eine Reihe höherer Fullerene wie z.B. C_{70} , C_{76} , C_{78} und C_{84} , doch nicht jede Clustergröße konnte isoliert werden, da einige Fullerene sehr instabil in Sauerstoffatmosphäre sind. Dazu zählt das C_{74} , das nur unter Sauerstoffausschluss charakterisiert werden konnte. Zu jeder Clustergröße existieren viele isomere Strukturen. Abbildung 2.1 zeigt die Strukturen von C_{60} , C_{70} und zwei Isomeren des C_{84} . Von den theoretisch denkbaren isomeren Strukturen ist nur ein kleiner Teil realisiert [Fow95]. Betrachtet man die Strukturen genauer, gelangt man zu der von Kroto aufgestellten *isolated pentagon rule* (IPR) [Kro87]. Nach dieser Regel sind nur diejenigen Isomere stabil, bei denen die Fünfringe voneinander isoliert sind. Inzwischen wurden aber auch Fullerene ($Sc_2@C_{66}$ [Wan00], $Sc_3N@C_{68}$ [Olm01]) gefunden, die die IP-Regel verletzen.

Fullerene sind ausgesprochen stabile Verbindungen. Sie bilden sich nur unter großem Energieeintrag bei hohen Temperaturen: bei der laserangeregten Verdampfung von Graphit, der Verdampfung von Graphit im Lichtbogen [Krä90a], in rußenden Benzolflammen [Ahr94, Kel97], bei Meteoriteneinschlägen [Hey95] oder in Solaranlagen [Fie93a].

Gleich nach der Charakterisierung begannen Forschergruppen damit, Atome in den Hohlraum der Käfigstrukturen einzubringen. 1991 konnte dann das erste endohedral dotierte Fulleren La@C_{82} synthetisiert und extrahiert werden [Cha91]. Inzwischen wurde eine große Zahl endohedral dotierter Fullereene synthetisiert. Sie lassen sich nach Syntheseweg und ihren Eigenschaften in zwei Gruppen einteilen. Dabei stehen den endohedralen Metallofullerenen auf der einen Seite die endohedralen Fullereene der V. Hauptgruppe und der Edelgase gegenüber.

Die Dotierung mit elektropositiven Metallen erfolgt im Lichtbogenreaktor oder durch Laserverdampfung. Eingebracht werden konnten dadurch die Elemente der III. Nebengruppe Sc, Y und La [Dor95, Shi92, Ban93], sowie aus der Gruppe der Lanthaniden Ce, Pr, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu [Liu00]. Weiterhin sind endohedrale Komplexe mit Elementen der zweiten Hauptgruppe (Ca, Sr, Ba) [Joh98], Alkalimetallen (Li, Na, K, Cs) und tetravalenten Metallen (U, Zr, Hf) bekannt [Liu00]. Die Synthese im Lichtbogenreaktor ist jedoch unspezifisch. Neben ungefüllten Fullerenen entstehen endohedrale Metallofullereene in verschiedenen Käfiggrößen (La@C_{60} , La@C_{82}) und in verschiedenen isomeren Käfigen

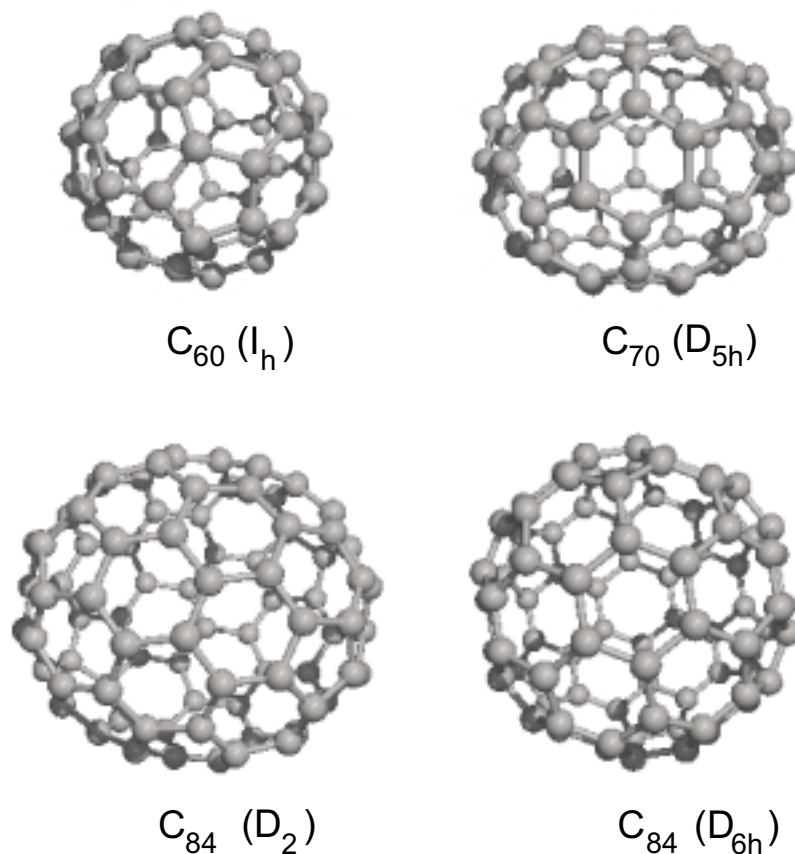
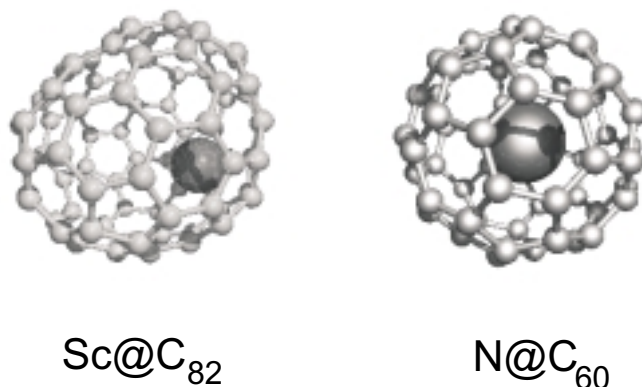


Abbildung 2.1: Strukturen der Fullereene C_{60} und C_{70} und zwei Isomeren des C_{84} .

Abbildung 2.2: Strukturen der endohedralen Fullereene Sc@C_{82} und N@C_{60}

(Sc@C_{82}). Neben den dominanten Monometall Käfigen wurden inzwischen auch zahlreiche Dimetall-endohedrale Verbindungen und das Trimetall Fulleren $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ [Dor95] isoliert. 1998 erregte eine Entdeckung großes Aufsehen. Mit der Synthese des $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ war zum erstenmal der Einschluß eines Molekülfragments in einen Fullerenkäfig gelungen [Ste99]. Endohedrale Metallofullerene zeichnen sich dadurch aus, daß vom Metallatom Elektronen auf den Käfig übertragen werden und das Metallatom eine off-center Position im Käfig einnimmt. Die Größe des Ladungsübertrags ist nicht immer einfach zu ermitteln. Sie liegt in den meisten Fällen zwischen 2 und 3 Ladungseinheiten, im Fall des $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ jedoch sogar bei 6 Elektronen.

Ganz anders verhält es sich bei den endohedralen Komplexen der Edelgase und der Elemente der V. Hauptgruppe. Saunders konnte 1993 die Existenz der endohedralen Komplexe He@C_{60} und Ne@C_{60} nachweisen [Sau93]. Diese Komplexe bilden sich, wenn man C_{60} bei einem Druck von ca. 2500 bar für 5 Stunden auf 600 °C erhitzt. Unter diesen Bedingungen wurde von ca. 650000 C_{60} Käfigen nur ein einziger mit einem He-Atom dotiert. Ein direkter massenspektroskopischer Nachweis war zunächst nicht möglich, da ein 'leerer' Fullerenkäfig, der vier ^{13}C -Atome enthält, nahezu die gleiche Masse wie ein $^4\text{He@C}_{60}$ aufweist. Durch Aufheizen der Probe in einem Ofen auf 850 °C konnten die Autoren mit einem hochempfindlichen Massenspektrometer die Freisetzung von ^4He beobachten. Wenig später gelang der direkte Nachweis der endohedralen Verbindungen durch den Einsatz der ^3He -NMR-Spektroskopie [Sau94c]. Inzwischen konnten endohedrale Komplexe von Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon [Sau94a] sowie zahlreiche Addukte des He@C_{60} nachgewiesen werden [Sau96].

Während Edelgase chemisch inert und deshalb immer atomar auftreten, ist die Entdeckung der stickstoff- bzw. phosphorendohedralen Komplexen sehr ungewöhnlich [Alm96]. Von diesen Komplexen konnten bislang N@C_{60} , N@C_{70} und P@C_{60} nachgewiesen und isoliert werden. Das Stickstoffatom befindet sich hierbei in seinem elektronischen Grundzustand ($^4\text{S}_{3/2}$) und ist damit als hoch reaktiv anzusehen. Dennoch ist N@C_{60} so stabil,

daß die exohedrale Derivatisierung möglich ist und Mono-, Bis- und Hexaddukte des Malsäureethylesters synthetisiert werden konnten [Die99]. Bei diesen Verbindungen findet kein Ladungstransfer vom Stickstoffatom im Zentrum auf die Kohlenstoffatome des Käfigs statt. Deshalb konnten ^{13}C -Kopplungen, die bei den endohedralen Metallofullerenen sehr leicht zu beobachten sind, im Fall des N@C_{60} nur mit hoher Auflösung als Schultern der mittleren Linie nachgewiesen werden [Kna99]. Das Zentralatom befindet sich bei den Edelgas- und Stickstoff- bzw. Phosphorendohedralen Verbindungen exakt in der Mitte des Käfigs. Während andere atomare Fallen normalerweise nur unter großem apparativen Aufwand, wie z.B. durch Laserkühlung von Atomen oder Ionen in magnetischen Fallen, zu realisieren sind, stellen endohedrale Fullerene eine bei Zimmertemperatur über nahezu beliebig lange Zeit stabile atomare Falle dar [Din00]. Atom- oder Ionenfallen sind von großem Interesse, da hier Teilchen unter Ausschluß jeglicher Wechselwirkung mit ihrer Umgebung vorliegen. So lassen sich die intrinsischen Eigenschaften dieser Teilchen beobachten. Dazu gehört z.B. die Kompression der atomaren Wellenfunktion in Folge der Einkapselung in den Käfig, die mit der ENDOR-Spektroskopie beobachtet werden konnte. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Abschnitt 8 diskutiert. Das Stickstoffatom kann damit als Sonde eingesetzt werden, um kleinste Veränderungen der elektronischen Struktur seiner Umgebung zu detektieren. Die herausragenden spektroskopischen Eigenschaften dieser Systeme und die daraus bereits realisierten Anwendungen werden in Abschnitt 3.4 diskutiert. Im Gegensatz zu den metallendohedralen Verbindungen können diese Komplexe nicht im Lichtbogen erzeugt werden. Bei der Produktion dieser Verbindungen verwendet man ungefüllte Fullerenkäfige als Ausgangsmaterial und implantiert die Atome. Die Synthese stickstoff- bzw. phosphorendohedraler Fullerene gelingt durch Gasentladung [Pie98, Kna99], durch Hochfrequenzentladung [Pie00], oder durch direkte Ionenimplantation [Pie98]. Letzteres Verfahren wird in Abschnitt 4.2 detailliert beschrieben.

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

3.1 Grundbegriffe der Elektronen-Paramagnetischen Resonanz

Verbindungen, die über ungepaarte Elektronen verfügen, zeigen ein permanentes magnetisches Moment. Man bezeichnet sie deshalb auch als paramagnetisch. Dieses magnetische Moment kann mit einem äußeren Magnetfeld in Wechselwirkung treten. Dabei wird Entartung der Spinzustände aufgehoben. Diese Wechselwirkung läßt sich durch einen Hamilton-Operator beschreiben.

$$\hat{\mathcal{H}} = g_e \beta_e \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B} \quad (3.1)$$

Dabei symbolisiert $\hat{\mathbf{S}}$ den Spin-Operator, \mathbf{B} das Magnetfeld und β_e das Bohrsche Magneton. Der Parameter g_e ist eine stoffspezifische Konstante, der Elektron- g -Faktor. Auch Kerne verfügen über ein magnetisches Moment sofern der Kernspin ungleich Null ist. Die daraus resultierende Wechselwirkung ist analog. Dabei symbolisiert $\hat{\mathbf{I}}$ den Kernspin-Operator, β_n das Kern-Magneton und g_n den Kern- g -Faktor. Der gesamte Zeeman-Operator lautet entsprechend:

$$\hat{\mathcal{H}}_{Zee} = g_e \beta_e \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B} - g_n \beta_n \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (3.2)$$

Durch Lösen der Eigenwertgleichungen lassen sich die Energieeigenwerte berechnen.

$$E_{Zee} = g_e \beta_e m_S B_0 - g_n \beta_n m_I B_0 \quad (3.3)$$

Daraus ergibt sich die für das EPR-Experiment erforderliche Resonanzbedingung:

$$\Delta E_{Zee} = h\nu = g_e \beta_e B_0 - g_n \beta_n B_0 \quad (3.4)$$

Außer der eben beschriebenen Zeeman-Aufspaltung sind in der EPR noch eine Reihe anderer Wechselwirkungen von Bedeutung, von denen die wichtigsten kurz vorgestellt werden sollen.

3.1.1 Die Elektron Austausch Wechselwirkung

Enthält ein System mehr als ein ungepaartes Elektron, kann aufgrund der Austauschwechselwirkung eine Aufspaltung in mehrere Zustände erfolgen. Im Fall von zwei Elektronen kann man 4 einfache ungekoppelte Spinzustände erzeugen. Diese Zustände lassen sich zu drei Triplettzuständen, die symmetrisch gegen die Vertauschung der beiden Elektronen sind, und einem antisymmetrischen Singulettzustand kombinieren. Die Elektron Austausch Wechselwirkung wird durch den folgenden Hamiltonoperator beschrieben.

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{exch}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{S}}_1^T \cdot \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 + \hat{\mathbf{S}}_2^T \cdot \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{S}}_1) \quad (3.5)$$

Dabei bedeuten $\hat{\mathbf{S}}_1$, $\hat{\mathbf{S}}_2$ die Elektronen Spin Operatoren der Elektronen 1 und 2. Die Indizes ij bezeichnen die Ortskoordinaten. \mathbf{J} ist eine 3×3 Matrix, die die elektrische Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen nicht aber die magnetische Wechselwirkung, die dipolare Kopplung, berücksichtigt. Im einfachsten Fall beschränkt man sich bei der Betrachtung auf den isotropen Teil. Die Operatoren $\hat{S}_{i\pm}$ bezeichnet man als Shift-Operatoren. Sie sind in Anhang B auf Seite 135 definiert.

$$(\hat{\mathcal{H}}_{\text{exch}})_{\text{iso}} = J_0 \hat{\mathbf{S}}_1^T \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 = J_0 [\hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} + \frac{1}{2}(\hat{S}_{1+} \hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-} \hat{S}_{2+})] \quad (3.6)$$

3.1.2 Die Feinstruktur

Neben der Elektron Austausch-Wechselwirkung existiert eine dipolare Wechselwirkung zwischen den Elektronen, die dazu führt, daß die $(2S + 1)$ -fache Entartung auch ohne äußeres Feld aufgehoben wird. Dieser Effekt wird deshalb als *Nullfeldaufspaltung* bezeichnet. Der Hamilton-Operator dieser dipolaren Wechselwirkung, zwischen den beiden magnetischen Momenten μ_1 und μ_2 , die sich im Abstand r voneinander befinden, lautet:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{fs}}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} - \frac{3(\mu_1 \cdot \mathbf{r})(\mu_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right] \quad (3.7)$$

Durch geeignete Umformung [Wei94] kann diese dipolare Wechselwirkung als Produkt der Spinoperatoren und dem Spin-Spin Kopplungstensor (Nullfeldtensor) \mathbf{D} geschrieben werden.

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{fs}} = \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}} \cdot \begin{bmatrix} D_X & 0 & 0 \\ & D_Y & 0 \\ & & D_Z \end{bmatrix} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (3.8)$$

$$\text{tr}(\mathbf{D}) = D_X + D_Y + D_Z = 0 \quad (3.9)$$

Da die Spur des Nullfeldtensors verschwindet, kann man ihn durch zwei Konstanten kennzeichnen.

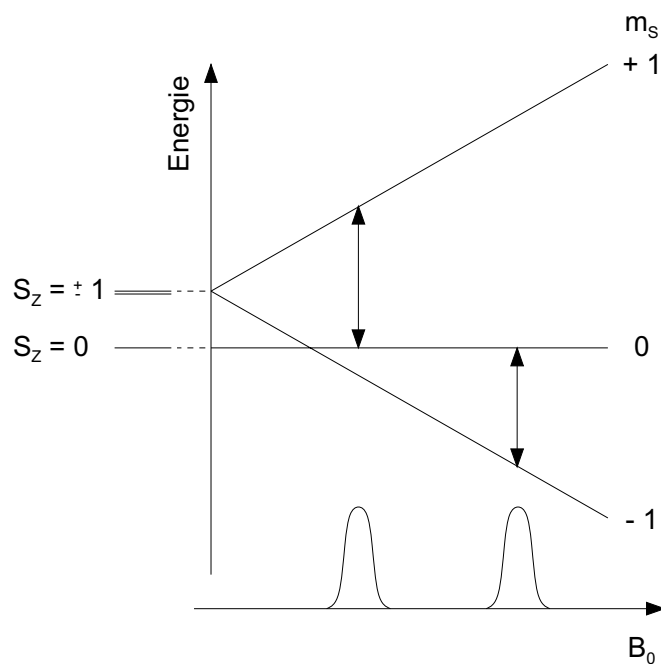


Abbildung 3.1: Die Nullfeldaufspaltung bewirkt eine Aufspaltung in zwei EPR-Linien.

$$D = \frac{3}{2}D_Z \quad (3.10)$$

$$E = \frac{1}{2}(D_X - D_Y) \quad (3.11)$$

Die Konstanten D und E beinhalten Informationen über die Symmetrie der Ladungsverteilung. Der Parameter D charakterisiert die Abweichung der Ladungsverteilung von der Kugelsymmetrie, während E ein Maß für die Abweichung der Ausdehnung der Wellenfunktion in y -Richtung von der Ausdehnung in x -Richtung ist.

Bringt man ein System mit $S = 1$ in ein äußeres in z -Richtung orientiertes Magnetfeld $\mathbf{B} = (0, 0, B_0)$, erhält man, wie in Abbildung 3.1 gezeigt, zwei EPR-Linien. Das mittlere Niveau ($m_S = 0$) wird durch die Dipol-Wechselwirkung nicht beeinflusst, wenn die Hauptachse des Kristalliten parallel zum Magnetfeld liegt, da das dipolare Zusatzfeld senkrecht zu B_0 orientiert ist. Da die Nullfeldaufspaltung eine richtungsabhängige Wechselwirkung ist, erhält man bei der Messung einer pulverförmigen Probe, deren Kristallite unter allen möglichen Winkeln zum äußeren Feld orientiert sind eine besondere Linienform. Sie wird als *powder pattern* bezeichnet und in Abschnitt 3.1.5 besprochen.

3.1.3 Die Hyperfeinstruktur

Atomkerne verfügen über ein magnetisches Moment, wenn ihr Kernspin I von Null verschieden ist. Dazu zählen unter anderem ^1H und ^{13}C mit $I = \frac{1}{2}$ und ^{14}N mit $I = 1$. Ein

Elektronenspin kann mit diesem Kernspin in Wechselwirkung treten. Die daraus resultierende Aufspaltung bezeichnet man als Hyperfeinstruktur. Aus ihr erhält man wichtige Informationen zur Analyse eines EPR-Spektrums. Für die Hyperfeinwechselwirkung kann man folgenden Hamilton-Operator aufstellen:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{hfs}} = \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{I}} = a_{\text{iso}} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A}_{\text{dip}} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (3.12)$$

Man bezeichnet \mathbf{A} als Hyperfeinkopplungstensor. Er lässt sich aufspalten in die für die isotrope Kontaktwechselwirkung verantwortliche Kopplungskonstante a_{iso} und den anisotropen, dipolaren Kopplungstensor \mathbf{A}_{dip} .

$$\mathbf{A} = a_{\text{iso}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ & 1 & 0 \\ & & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -A_{\text{dip}}/2 & 0 & 0 \\ & -A_{\text{dip}}/2 & 0 \\ & & A_{\text{dip}} \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

Die isotrope Hyperfeinaufspaltung Führt das zu beobachtende Molekül schnelle Reorientierungsbewegungen durch (z.B. in Lösung) und befindet sich damit in einer kugelsymmetrischen Umgebung, verschwindet der anisotrope Beitrag. Die Hyperfeinstruktur wird dann ausschliesslich durch die isotrope *Fermi-Kontaktwechselwirkung* hervorgerufen. Sie beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Kernmoment und dem magnetischen Feld, welches am Kernort durch den Elektronenspin hervorgerufen wird. Sie ist damit auf *s*-Elektronen beschränkt, da nur diese eine nicht-verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort haben.

Die anisotrope Hyperfeinaufspaltung Analog zur Nullfeldaufspaltung beschreibt die anisotrope Hyperfeinaufspaltung eine dipolare Kopplung, die durch die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Elektronen und den magnetischen Momenten der Kerne zustande kommt. Die dipolare Wechselwirkungsenergie kann analog Gleichung 3.7 berechnet werden. Sie lässt sich als Produkt der Spinoperatoren mit dem oben eingeführten dipolaren Kopplungstensor schreiben.

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{hfs,dip}} = \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A}_{\text{dip}} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (3.14)$$

3.1.4 Die Kernquadrupolwechselwirkung

Das Kern-Quadrupolmoment beschreibt die Abweichung der Ladungsverteilung eines Atomkerns von der Kugelsymmetrie. Nur Kerne mit einem Kernspin ≥ 1 besitzen ein Quadrupolmoment. In einem inhomogenen Magnetfeld wirkt auf ein Kernquadrupolmoment ein Drehimpuls. Ein solches inhomogenes Magnetfeld am Kernort wird durch den elektrischen Feldgradienten beschrieben und kann durch unvollständig besetzte Valenzschalen, Bindungselektronen oder Ladungen in der Umgebung des Kerns hervorgerufen werden.

Die Kernquadrupolwechselwirkung kann durch den folgenden Hamiltonoperator mit dem spurlosen Kopplungstensor \mathbf{Q} beschrieben werden.

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{quad}} = \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{Q} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (3.15)$$

Besitzt das System eine uniaxiale Symmetrie, kann man den Kopplungstensor durch einen einzigen Parameter Q_{zz} ausdrücken.

$$Q = \frac{3}{2}Q_{zz} \quad (3.16)$$

Der elektrische Feldgradient am Kernort hat die Hauptwerte V_{xx} , V_{yy} und V_{zz} . Dabei gilt die Konvention: $|V_{zz}| \equiv eq > |V_{yy}| > |V_{xx}|$.

3.1.5 Pulverspektren

In den meisten Fällen verfügt man nicht über einen Einkristall, sondern über eine polykristalline Probe, in der die einzelnen Mikrokristalle statistisch orientiert sind. Man bezeichnet diese Proben auch als Pulverproben. Ist die Probe groß genug, kann man annehmen, daß die Hauptachsen der einzelnen Kristallite relativ zum äußeren Feld alle möglichen Orientierungen einnehmen.

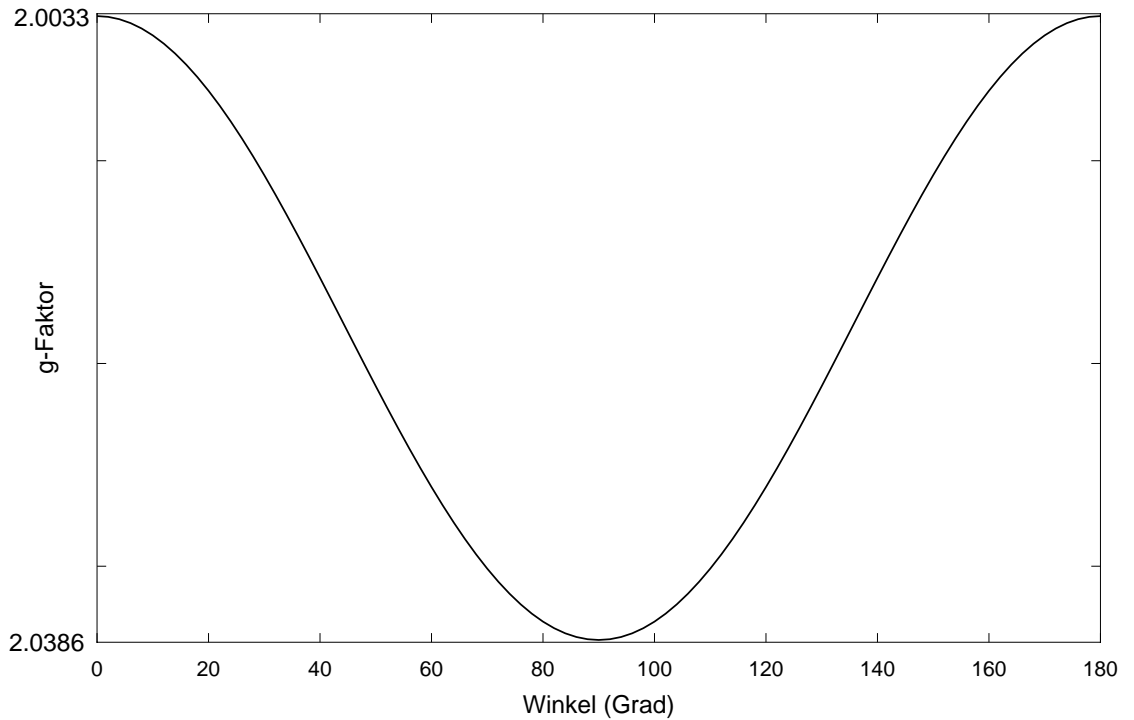


Abbildung 3.2: Winkelabhängigkeit des g -Faktors in einer Simulation mit $g_{\perp} = 2.0386$ und $g_{\parallel} = 2.0033$.

In einem Kristallit können nun orientierungsabhängige *anisotrope* Wechselwirkungen existieren. Eine Anisotropie des g -Faktors erkennt man daran, daß sich bei EPR-Messungen an einem Einkristall der g -Wert ändert, wenn man den Kristall im Feld dreht. Abbildung 3.2 zeigt eine solche g -Anisotropie in einer Simulation mit dem Programm *EPR-NMR* [Wei93]. Der effektive g -Faktor des simulierten Spinzentrums kann durch Gleichung 3.17 beschrieben werden, wenn seine lokale Symmetrie wenigstens eine dreizählige Achse aufweist. Der Winkel θ verbindet die Achse des äußeren Magnetfelds \mathbf{B} mit der Symmetrieachse des Spinzentrums.

$$g^2 = g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta \quad (3.17)$$

Der Hamilton-Operator dieses Systems läßt sich damit schreiben als:

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta_e [g_{\perp} (B_X \hat{S}_X + B_Y \hat{S}_Y) + g_{\parallel} B_Z \hat{S}_Z] \quad (3.18)$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta_e [B_X B_Y B_Z] \cdot \begin{bmatrix} g_{\perp} & 0 & 0 \\ & g_{\perp} & 0 \\ & & g_{\parallel} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \hat{S}_X \\ \hat{S}_Y \\ \hat{S}_Z \end{bmatrix} \quad (3.19)$$

Erwartungsgemäß treten nun Spinzentren mit dem äußeren Feld in Resonanz, sobald dessen Flußdichte zwischen B_{\perp} und B_{\parallel} liegt. Die magnetische Flußdichte wird dabei durch die Resonanzbedingung gegeben:

$$\begin{aligned} B &= \frac{h\nu}{g\beta_e} \\ &= [g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta]^{-\frac{1}{2}} \frac{h\nu}{\beta_e} \\ &= [g_{\perp}^2 - (g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2) \cos^2 \theta]^{-\frac{1}{2}} \frac{h\nu}{\beta_e} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Die Kristallite des Pulvers sind nun unter allen möglichen Winkeln θ relativ zum äußeren Feld orientiert. Will man die Beiträge aller Kristallite erfassen, muß man die Summe über alle Kristallite bilden. Zur Berechnung dieser Summe definiert man einen Winkel Ω , der den Anteil der Fläche eines infinitesimal kleinen Kreisbands auf der Oberfläche einer Kugel (A) relativ zur gesamten Oberfläche der Kugel angibt ($4\pi r^2$). Die Fläche des Kreisbands ergibt sich entsprechend Abbildung 3.3 zu:

$$A = 2\pi r \sin \theta * r d\theta \quad (3.21)$$

Damit errechnet man für den Winkel $\Omega = 4\pi A$:

$$d\Omega = \frac{2\pi r^2 \sin \theta d\theta}{r^2} = 2\pi \sin \theta d\theta \quad (3.22)$$

Die Wahrscheinlichkeit $P(\theta)d\theta = d\Omega/4\pi$ beschreibt den Anteil der Kristallite, deren Symmetrieachsen Werte zwischen θ und $\theta+d\theta$ annehmen. Dies ist proportional zur Wahrschein-

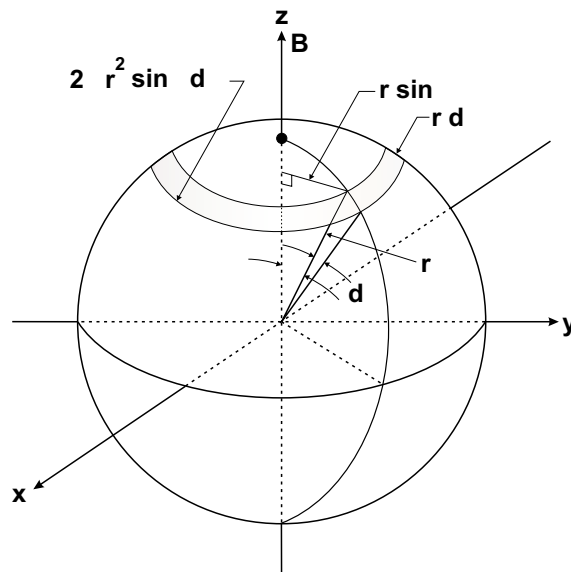


Abbildung 3.3: Kreisbandförmiges Flächenelement A auf der Oberfläche einer Kugel.

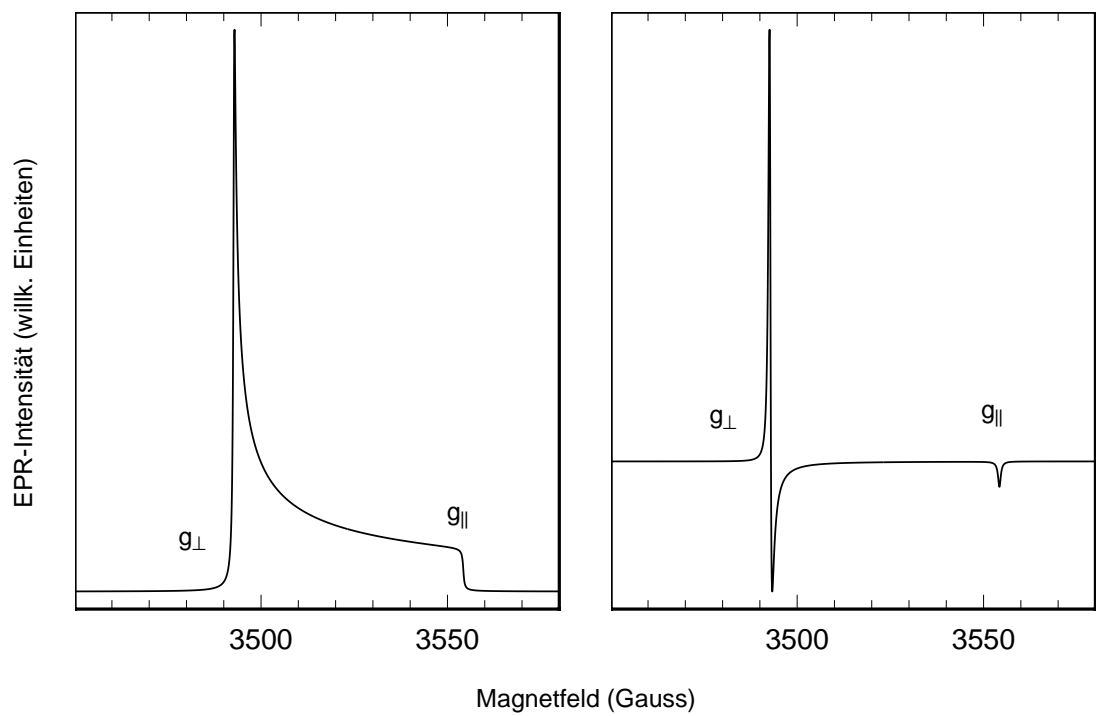


Abbildung 3.4: Pulvermuster in 0. und 1. Ableitung simuliert mit den Parametern $g_{\perp} = 2.0386$ und $g_{\parallel} = 2.0033$.

lichkeit $P(B)dB$, daß ein Spinzentrum mit dem äußeren Magnetfeld mit der Flußdichte zwischen B und $B + dB$ in Resonanz tritt. Die Wahrscheinlichkeit läßt sich schreiben als:

$$\begin{aligned} P(B) &= \frac{\sin \theta}{dB/d\theta} \\ P(B, \theta) &= \left(\frac{h\nu}{\beta_e} \right) \frac{1}{B^3 |(g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2) \cos \theta|} \end{aligned} \quad (3.23)$$

Der $1/\cos \theta$ -Term in Gleichung 3.23 erzeugt das charakteristische *powder pattern*, da er monoton steigt, wenn B gegen B_{\perp} läuft. Abbildung 3.4 zeigt dieses typische Pulvermuster in einer Simulation, die mit den gleichen Parametern wie in Abbildung 3.2 und einer homogenen Linienbreite von 0.5 Gauss gerechnet wurde. Außer der g -Anisotropie führen noch die dipolaren Wechselwirkungen wie die anisotrope Hyperfeinaufspaltung, die Nullfeldaufspaltung und die Quadrupolwechselwirkung zu Pulverspektren.

3.2 Die dipolare Linienbreite im starren Gitter

Die Analyse der Linienbreite einer Festkörper EPR-Messung ermöglicht aufgrund der verschiedenartigen Beiträge oft einen detaillierten Einblick in die elektronische Struktur des untersuchten Systems. Treten benachbarte Spins über eine dipolare Kopplung in Kontakt, führt dies zu einer Linienverbreiterung. Besitzen Spins geringfügig abweichende Resonanzfrequenzen aufgrund inhomogener Magnetfelder oder leicht unterschiedlicher Kopplung des Kernquadrupolmoments an verschiedenen Kristallplätzen mit dem elektrischen Feldgradienten in nicht idealen Kristallen, führt dies zu Linienverbreiterungen. Man bezeichnet dies als *inhomogene* Verbreiterung.

Die dipolare Wechselwirkung zweier Spins hängt von der Größe ihrer magnetischer Momente und ihrer Orientierung zueinander ab. Während ihre Orientierung im Festkörper fixiert ist, wird die dipolare Wechselwirkung in Flüssigkeiten und Gasen durch schnelle Reorientierungsbewegungen ausgemittelt. Die Kopplungsenergie zwischen den magnetischen Momenten von zwei Elektronen- bzw. Kernspins läßt sich wieder nach Gleichung 3.7 berechnen. In einem System mit vielen miteinander wechselwirkenden Spins wendet man eine Störungsrechnung an, bei der sich der Gesamthamiltonoperator des Systems ($\hat{\mathcal{H}}$) aus dem ungestörten Operator ($\hat{\mathcal{H}}_0$) und dem Störoperator ($\hat{\mathcal{H}}_1$) ergibt. $\hat{\mathcal{H}}_1$ setzt sich aus der Summe der dipolaren Kopplungen zusammen [Abr61]:

$$\hbar\hat{\mathcal{H}}_1 = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{j < k} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{jk}^3} \left(\mathbf{I}_j \mathbf{I}_k - 3 \frac{(\mathbf{I}_j \mathbf{r}_{jk})(\mathbf{I}_k \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^2} \right) \quad (3.24)$$

Eine Beziehung zwischen Kopplungsenergien und Linienbreiten im EPR-Spektrum kann man über berechnete zweite Momente der Absorptionslinie herstellen. Dazu ist es erforderlich, eine Linienform vorzugeben. In der EPR sind Gauss- und Lorentzlinien von großer Bedeutung. Für eine Resonanzkurve, die durch eine normalisierte Verteilungsfunktion $f(\omega)$ mit einem Maximum bei der Frequenz ω_0 beschrieben werden kann, lautet das n te Moment M_n :

$$M_n = \int (\omega - \omega_0)^n f(\omega) d\omega \quad (3.25)$$

Ist $f(\omega)$ symmetrisch verschwinden alle ungeraden Momente. Von Vorteil ist bei dieser Methode, daß man die Momente berechnen kann, ohne vorher die Eigenzustände des Gesamt-Hamiltonoperators finden zu müssen. Eine Gauss-Kurve mit der Varianz σ läßt sich beschreiben durch:

$$f(\omega) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp -\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma^2} \quad (3.26)$$

$$M_2 = \sigma^2, \quad M_4 = 3\sigma^2 \quad (3.27)$$

Die ungeraden Momente verschwinden. Die halbe Halbwertsbreite (HWHM) δ , die durch $f(\omega_0 + \delta) = \frac{1}{2}f(\omega_0)$ oder $\exp(-\delta^2/2\sigma^2)$ gegeben ist, ergibt sich zu

$$\delta = \sigma\sqrt{2\log 2} = 1.18\sigma \quad (3.28)$$

Wie man sieht, liefert im Fall einer Gaußlinie die Kenntnis des 2. Moments eine gute Näherung für die Linienbreite. Setzt man die Rechnung weiter fort, gelangt man zur Van Vleck'schen Formel, die das 2. Moment einer pulverförmigen Probe als Funktion des Gittertyps, des gyromagnetischen Verhältnisses γ und der Spinquantenzahl I beschreibt.

$$M_2 = \Delta\omega^2 = \frac{3}{4} \frac{\mu_0^2}{(4\pi)^2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}}{r_{jk}^6} \quad (3.29)$$

3.3 ENDOR-Spektroskopie

Im Bereich der EPR-Spektroskopie hat sich ein Verfahren zur Steigerung der Auflösung etabliert. Es ermöglicht, überlappende Spektren chemisch verschiedener Spezies voneinander zu trennen. Die Abkürzung ENDOR steht dabei für *Electron-Nuclear-Double-Resonance*. Ein großer Vorteil der Methode besteht darin, daß für ein einfaches System, welches ein Elektron $S = \frac{1}{2}$ und N Protonen $I = \frac{1}{2}$ enthält, nur $2N$ ENDOR-Linien beobachtet werden, während die Zahl der EPR-Linien 2^N beträgt.

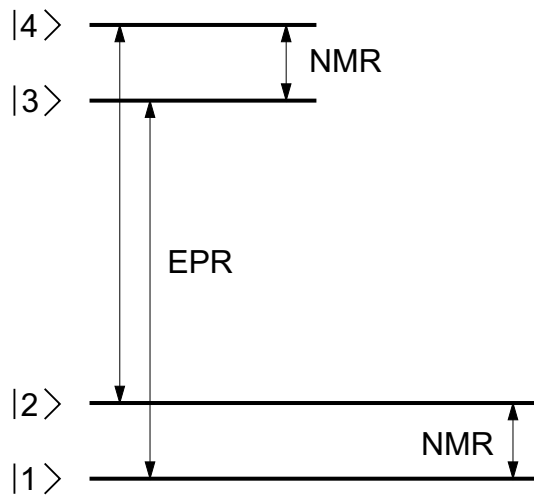


Abbildung 3.5: 4-Niveau Schema der Kopplung eines Elektronenspins mit einem Kernspin.

Für dieses System, bestehend aus einem Elektron und einem Kernspin $I = \frac{1}{2}$, das in Abbildung 3.5 gezeigt ist, erhält man ein 4-Niveau Energieschema. In diesem Schema sind unter Berücksichtigung der Auswahlregel $\Delta m_S = \pm 1, \Delta m_I = 0$ zwei erlaubte EPR-Übergänge und mit der Auswahlregel $\Delta m_S = 0, \Delta m_I = \pm 1$ zwei erlaubte NMR-Übergänge möglich, die in der Abbildung mit Pfeilen gekennzeichnet sind. Die Länge der Balken soll die Population des jeweiligen Niveaus grob wiedergeben. Die Besetzungsdifferenz der Kernsublevel aufgrund des Boltzmann-Gleichgewichts wurde hier vernachlässigt, da sie sehr klein ist.

Das Meßprinzip besteht nun darin, daß man die Intensität des EPR-Signals zum Nachweis des Kernresonanzsignals benutzt. Dazu strahlt man resonant Mikrowellen mit genü-

gend hoher Leistung ein, so daß der Übergang $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$ gesättigt ist. Strahlt man nun gleichzeitig die Resonanzfrequenz für den NMR-Übergang $|3\rangle \rightarrow |4\rangle$ ein, ändert sich das Besetzungsverhältnis dieser beiden Niveaus und damit auch der Besetzungsunterschied zwischen $|1\rangle$ und $|3\rangle$. Die Intensität des EPR-Signals für den Übergang $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$ nimmt also bei gleichzeitiger Einstrahlung der Resonanzfrequenz $|3\rangle \rightarrow |4\rangle$ zu. Der Ausdruck 'NMR-Spektrum' bezeichnet hier ein Spektrum, welches durch direkte Beobachtung des Kernresonanzübergangs erhalten wurde, während ein 'ENDOR-Spektrum' aus einer indirekten Beobachtung dieses Übergangs resultiert.

Der Spin-Hamiltonoperator für ENDOR-Experimente lautet entsprechend der Definitionen der vorangegangenen Abschnitte, wobei die Summation über die Kernspins ausgeführt wird:

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \sum_i (\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A}_i \cdot \hat{\mathbf{I}}_i - g_{ni} \beta_n \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{I}}_i + \hat{\mathbf{I}}_i \cdot \mathbf{Q}_i \cdot \hat{\mathbf{I}}_i) \quad (3.30)$$

Für das oben beschriebene System aus einem Elektron $S = \frac{1}{2}$ und einem Kern $I = \frac{1}{2}$, erhält man durch Störungsrechnung in 1. Ordnung als Energieeigenwerte:

$$\begin{aligned} E(m_S = \frac{1}{2}) &= \frac{1}{2} g_e \beta_e B + (\frac{1}{2} A - g_n \beta_n B) m_I \\ E(m_S = -\frac{1}{2}) &= -\frac{1}{2} g_e \beta_e B + (\frac{1}{2} A + g_n \beta_n B) m_I \end{aligned} \quad (3.31)$$

Daraus lassen sich die Übergangsfrequenzen berechnen:

$$\begin{aligned} \nu'_{\text{ENDOR}} &= h^{-1} |\frac{1}{2} A - g_n \beta_n B| \\ \nu''_{\text{ENDOR}} &= h^{-1} |\frac{1}{2} A + g_n \beta_n B| \end{aligned} \quad (3.32)$$

Setzt man ν_n für die magnetische Resonanzfrequenz des freien Kerns ergibt sich folgende Beziehung:

$$\nu_{\text{ENDOR}} = |\nu_n \pm \frac{A}{2}| \quad (3.33)$$

3.3.1 ENDOR-Spektroskopie mit gepulsten Methoden

ENDOR-Spektroskopie kann sowohl im *continuous wave*-Modus (c.w.) bei konstanter Mikrowellenfrequenz als auch im gepulsten-Modus ausgeführt werden. Ein Nachteil der c.w.-ENDOR Methoden besteht in der empfindlichen Abhängigkeit der Detektion von der Balance zwischen den verschiedenen Relaxationszeiten und den Mikrowellen- (mw) und Radiofrequenz (rf)-Pumpfeldern [Sch91a]. Allgemein basieren Puls-ENDOR Verfahren auf dem Transfer von Spinpolarisation und bestehen aus drei Sequenzen. Dieser Prozeß ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Das linke Vier-Niveauschema zeigt den Ausgangszustand im thermischen Gleichgewicht. Die Länge der Balken gibt die Population des jeweiligen Niveaus an. Auch zwischen den Kernsublevels $|1\rangle$ und $|2\rangle$ bzw. $|3\rangle$ und $|4\rangle$ besteht nach der Boltzmann-Verteilung eine Populationsdifferenz. Sie ist aber sehr klein und soll hier

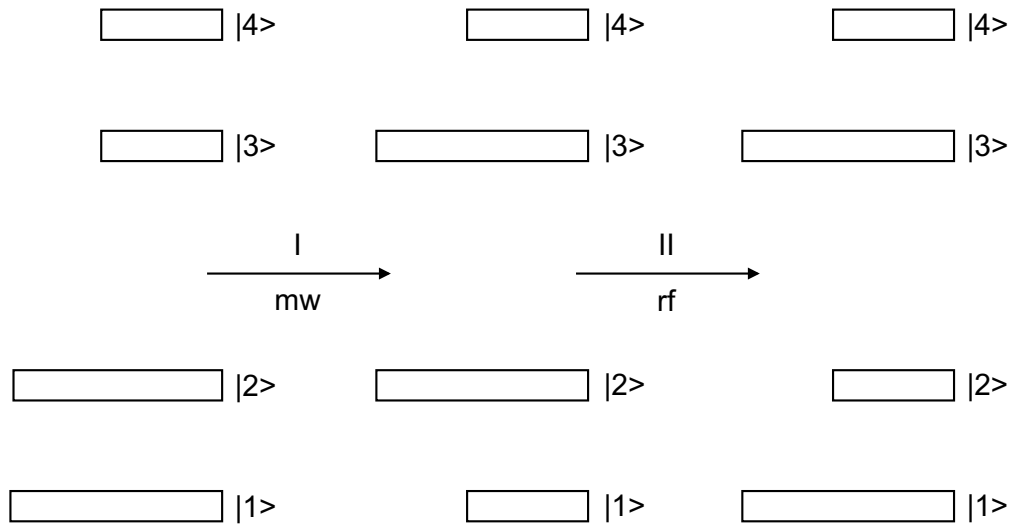


Abbildung 3.6: Ein gepulstes ENDOR-Experiment besteht aus drei Sequenzen, zuerst wird Spinpolarisation erzeugt und im zweiten Schritt übertragen. Die Detektion im dritten Schritt ist nicht dargestellt.

vernachlässigt werden. Jede dieser Sequenzen kann dabei aus einem oder mehreren Pulsen bestehen.

In der ersten Sequenz, der Präparationssequenz, wird eine Spinpolarisation erzeugt. Dabei invertieren Mikrowellenpulse, wie in Abbildung 3.6 dargestellt, die Besetzung der Niveaus $|1\rangle$ und $|3\rangle$. Die Spinpolarisation wird im zweiten Schritt durch einen Radiofrequenzpuls übertragen, hier werden die Populationen der Kernsublevel $|1\rangle$ und $|2\rangle$ invertiert. Der Nachweis erfolgt im dritten Schritt über das Echosignal und ist in Abbildung 3.6 nicht dargestellt. Man erkennt, daß im Fall exakter Inversion der Populationen, keine Besetzungsdifferenz mehr zwischen den Niveaus $|1\rangle$ und $|3\rangle$, sowie zwischen $|2\rangle$ und $|4\rangle$ existieren. In diesem Fall verschwindet das Echo und man erhält den maximalen ENDOR-Effekt. Zur praktischen Realisierung wurden von Davies [Dav74] und Mims [Mim72] Pulsesequenzen vorgeschlagen, die im folgenden näher besprochen werden sollen.

Davies ENDOR

Die Pulsesequenz des Davies-Experiments ist in Abbildung 3.7 a) dargestellt. Zur Polarisierungserzeugung verwendet man einen einfachen π -Puls, der aber selektiv sein muß.

Durch den zweiten ebenfalls selektiven Radiofrequenzpuls wird dann die Population in einem der m_S -Zustände invertiert, wodurch im Idealfall die Besetzungsdifferenz zwischen den Niveaus des im ersten Schritt angeregten Übergangs verschwindet. Im dritten Schritt versucht man durch eine Pulsfolge $(\frac{\pi}{2} - \tau - \pi)$ ein Echo zu detektieren. Dies ist nicht möglich, wenn der zweite Puls *on-resonance* war, da in diesem Fall keine Ausgangsmagnetisierung auf der z -Achse existiert, das Echo also verschwindet. War der rf-Puls dagegen

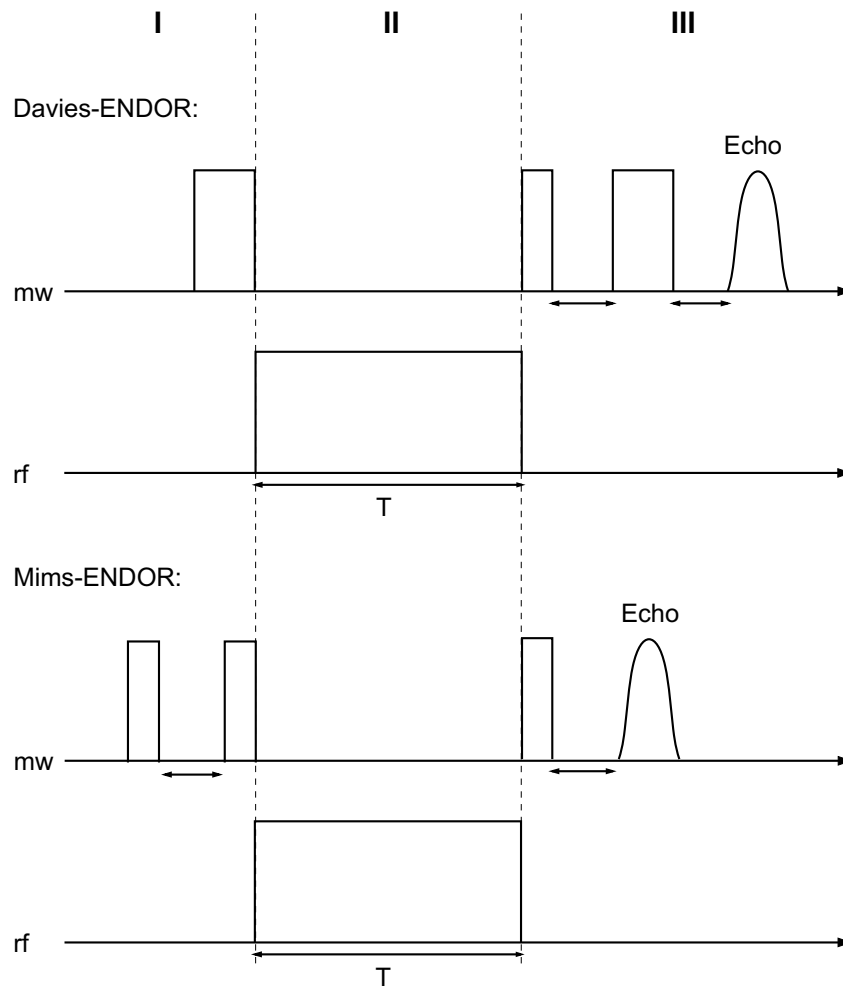


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Pulssequenzen beim Davies- und Mims-Experiment.

off-resonance, mißt man ein Echo. Das ENDOR-Spektrum wird somit durch Messung der Echo-Intensität in Abhängigkeit von der Radiofrequenz erhalten.

Mims ENDOR

Die von Mims vorgeschlagene Pulsfolge basiert auf einer stimulierten Echo-Sequenz. Sie ist in Abbildung 3.7 b) dargestellt. Sie erfordert keine selektiven Pulse. Die Länge der Relaxationszeit T_1 begrenzt jedoch die Länge des Radiofrequenzpulses. Dabei prägen die ersten beiden $\frac{\pi}{2}$ -Pulse dem Spinsystem ein Magnetisierungsmuster zur Erzeugung der Polarisation auf. Die Polarisation wird auch hier durch einen selektiven rf Puls variabler Frequenz transferiert. Die Anregung eines Kernspinübergangs verschiebt die Larmorfrequenzen der Elektronen, was eine Verschiebung der Frequenzskala der oszillierenden z -Magnetisierung bewirkt. Daraus resultiert eine Veränderung des Rephasierungsmusters, welches das Echo

bildet. Tritt die rf in Resonanz mit einem der Kernspinübergänge, fällt auch hier die Intensität des Echos von $I_{\text{echo}} = 1$ (off-resonance) auf $I_{\text{echo}} = \frac{1}{2}(1 + \cos(A\tau))$ (on-resonance) ab. Das ENDOR-Signal hängt damit auch von der Kopplungskonstanten ab. Für $\tau = \frac{2n\pi}{A}$ erhält man kein ENDOR-Signal. Aufgrund dieser 'blinden Punkte' muß man das Spektrum bei verschiedenen Werten für τ aufnehmen, um keine Linien zu übersehen.

3.4 Spektroskopische Eigenschaften stickstoffendohedraler Fullerene

Die Entdeckung der stickstoffendohedralen Fullerene hat aufgrund ihrer außergewöhnlichen spektroskopischen Eigenschaften die Fullerenforschung in den vergangenen Jahren maßgeblich beeinflusst. Auch diese Entdeckung geschah eher zufällig. Bei dem Versuch Wasserstoff in den Käfig einzubringen, führte Stickstoff, als Verunreinigung im Wasserstoff, zu einem unerwarteten EPR-Spektrum. Durch anschließende Versuche mit reinem Stickstoff konnte die Vermutung bestätigt werden, daß die Synthese eines endohedralen Komplexes mit einem atomaren Stickstoffatom im elektronischen Quartett Grundzustand ($^4S_{3/2}$) gelungen war [Alm96].

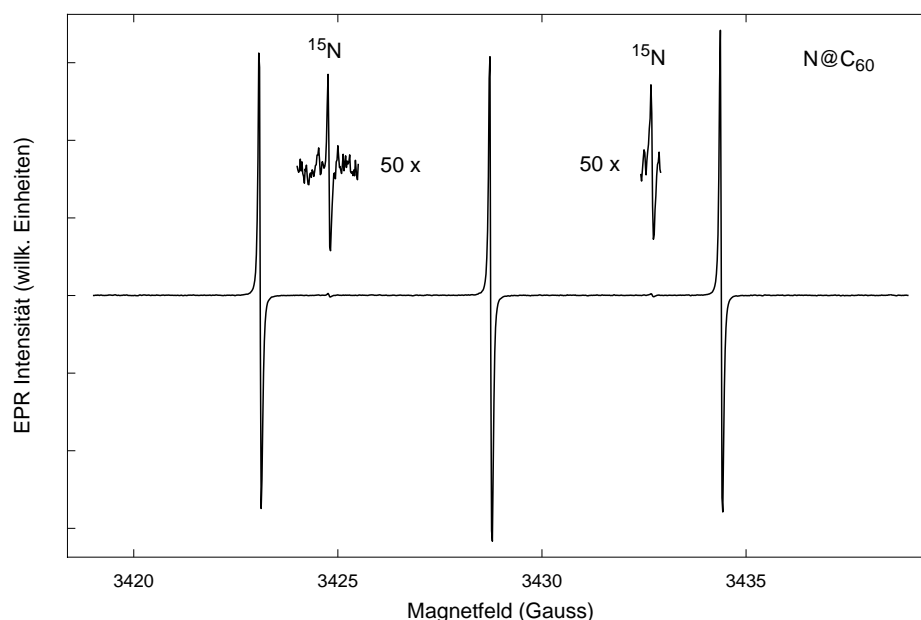


Abbildung 3.8: C.w.-EPR Spektrum von $N@C_{60}$ in Lösung bei 9.5 GHz.

Abbildung 3.8 zeigt ein EPR-Spektrum einer $N@C_{60}$ Probe in Toluollösung. Da kein Ladungs- bzw. Spintransfer vom Zentralatom auf den Käfig stattfindet, sollte dieses EPR-Spektrum den bereits bekannten Spektren freier Stickstoffatome gleichen. Da ein freies Stickstoffatom jedoch sehr reaktiv ist, sind diese Spektren nur unter Ausschluß möglicher Reaktionspartner zu erhalten. Dies kann in der Gasphase [Ult60] im Vakuum oder bei sehr tiefen Temperaturen in einer Matrix [Jen58] realisiert werden. Die Frage, wie ein solches hochreaktives Atom im Inneren eines Fullerenkäfigs stabilisiert werden kann, läßt sich gegenwärtig nur durch quantenchemische Rechnungen beantworten [Mau97]. Obwohl die Kohlenstoffatome des C_{60} nahezu sp^2 hybridisiert sind, bewirkt die Nichtplanarität des π -Systems eine Verschiebung von Elektronendichte im p_π Orbital der Kohlenstoffato-

me von innen nach außen. Das bedeutet, daß der Orbitallappen, der nach außen zeigt, größer wird. Eine endohedrale Addition ist auch aus geometrischen Gründen sehr ungünstig, da die Bindungswinkel dabei sehr stark von 109° abweichen und eine extrem hohe Winkelspannung aufbauen würden.

Diese scheinbare Abwesenheit von Wechselwirkungen mit der Umgebung führt zu den extrem schmalen Linien im EPR-Spektrum in Abbildung 3.8. Erst durch den Einsatz hochauflösender EPR war es möglich, die durch Simulation vorhergesagte Aufspaltung der Hoch- bzw. Tieffeldlinie experimentell zu detektieren. Die gemessenen Linienbreiten von 9 mG für die Zentrallinie und 18-20 mG für die Hoch- bzw. Tieffeldlinie wurden aber noch immer durch apparative Gegebenheiten (z.B. Inhomogenität des Magneten) bestimmt [Kna99]. Die sehr schmalen Linien führen wiederum zu sehr langen Relaxationszeiten. Die Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 ließ sich in Toluollösung bei 300 K zu 120 μ s und die Spin-Spin Relaxationszeit T_2 bei 300 K in Toluollösung zu 50 μ s bestimmen [Kna99].

Der Spin-Hamiltonoperator für das N@C₆₀ System enthält die folgenden Terme:

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{\beta_e \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}}}_{\text{El-Zeeman}} + \underbrace{\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}}}_{\text{Feinstruktur}} + \underbrace{\hat{\mathbf{S}}_\epsilon^T \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{I}}}_{\text{Hyperfinekoppl.}} - \underbrace{\beta_n \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{g}_n \cdot \hat{\mathbf{I}}}_{\text{KernZeeman}} + \underbrace{\hat{\mathbf{I}}^T \cdot \mathbf{Q} \cdot \hat{\mathbf{I}}}_{\text{Kernquadrupol}} \quad (3.34)$$

Aufgrund der hohen lokalen Symmetrie am Kernort des Stickstoffatoms verschwindet der Feinstrukturtenso \mathbf{D} . Experimentell beobachtet man auch keine Abweichung der Ladungsverteilung von der Kugelsymmetrie, weshalb man die Kernquadrupolwechselwirkung vernachlässigen kann. In Abbildung 3.9 ist das Energieniveaudiagramm eines ¹⁴N-Atoms schematisch dargestellt.

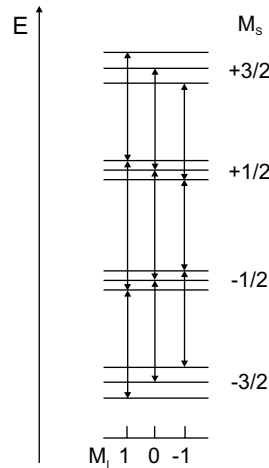


Abbildung 3.9: Energieniveauschema eines ¹⁴N-Atoms ($S = 3/2$, $I = 1$) in einem äußeren Feld (Hochfeldnäherung). Erlaubte EPR-Übergänge sind darin mit Pfeilen gekennzeichnet. Ohne Berücksichtigung von Effekten höherer Ordnung erwartet man im EPR-Spektrum drei Linien.

Kapitel 4

Experimentelles

4.1 Die Synthese von Fullerenen und metallendohedralen Fullerenen

Nach der Entwicklung des Huffman-Krätschmer Verfahrens [Krä90a] nahmen die Forschungsaktivitäten im Bereich der Fullerene sprunghaft zu, da diese Verbindungen nun im Milligramm bis Gramm Maßstab zugänglich waren. Ein konkurrierendes Verfahren, bei dem Fullerene durch Verbrennung von Benzol in laminaren Niederdruckflammen synthetisiert werden, spielte lange Zeit nur eine untergeordnete Rolle. Von der Firma TDA Research wurde vor einiger Zeit eine Anlage zur technischen Fulleren synthese basierend auf der Verbrennung von Benzol in Betrieb genommen.

Das Huffman-Krätschmer Verfahren basiert auf der Verdampfung von Graphitstäben in einer Heliumatmosphäre in einem Lichtbogenofen. Endohedrale Metallofullerene entstehen, wenn die Graphitstäbe mit Metall, Metallcarbid, oder Metalloxid dotiert wurden.

Zur Synthese der Fullerene und endohedralen Metallofullerene wurde bislang ein Reaktor verwendet, der weitgehend dem Originalentwurf vom Krätschmer entspricht und der von Schweitzer detailliert beschrieben wurde [Sch97]. Mit diesem Reaktor konnten Fullerene und endohedrale Metallofullerene in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Die Konstruktion des Reaktors wies jedoch einige Schwachstellen auf. Während eines Prozesses konnten 2 Stäbe (Länge 100 mm, Durchmesser 8 mm) eingesetzt werden. Danach mußte der Reaktor geöffnet und neu befüllt werden. Da viele endohedrale Metallfullerene in Sauerstoffatmosphäre instabil sind, mußte der Sauerstoff anschließend in einem Pump- und Inertgasspülverfahren wieder entfernt werden. Dies limitierte den Durchsatz auf maximal 3 Prozeßdurchläufe pro Tag. Diese Limitationen motivierten den Bau eines zweiten Synthesereaktors (E2), der im Rahmen dieser Arbeit konstruiert und in Betrieb genommen wurde. Der Reaktor kann in einem Prozeßdurchlauf mit 20 Graphitstäben bestückt werden. Außerdem kann die Aufarbeitung des fullerenhaltigen Russes unter Sauerstoffabschluß erfolgen. Details der Konstruktion werden im folgenden besprochen.

Abbildung 4.1 zeigt den Gesamtaufbau und Abbildung 4.2 den Querschnitt des Synthe-

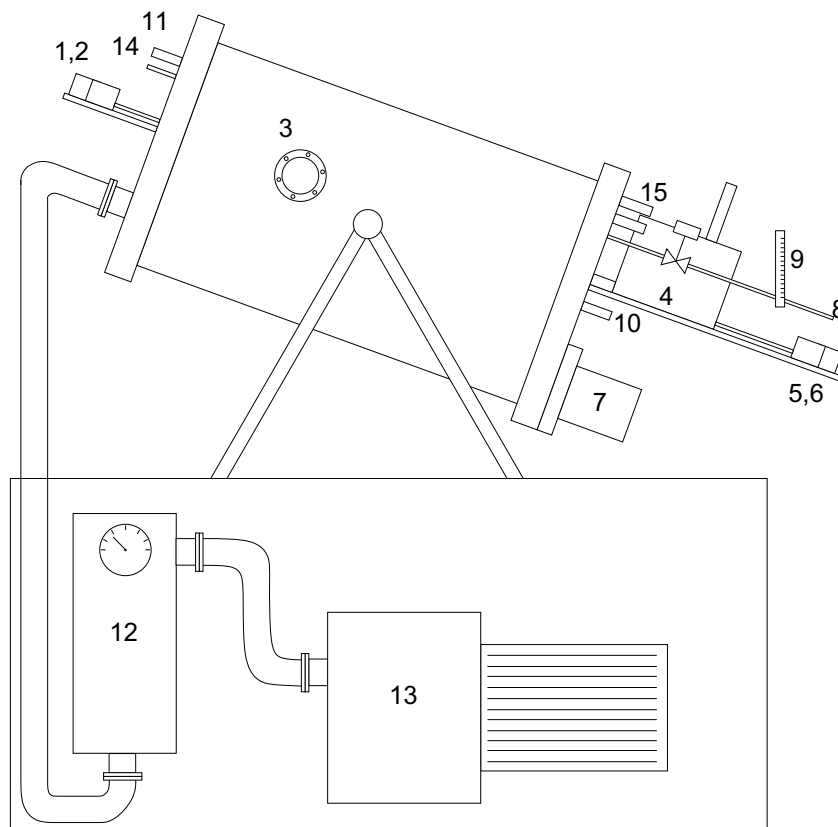


Abbildung 4.1: Aufbau des Synthesereaktors E2, 1 Vorschubmotor Kathode, 2 Antriebsmotor der Kathode, 3 Beobachtungsfenster, 4 Magazin, 5 Vorschubmotor Anode, Rückfahrmotor Anode, 7 Rußsammelbehälter, 8 Heliumzufluss, 9 Schwebekörpermesser, 10 elektr. Anschluß Anode, 11 elektr. Anschluß Kathode, 12 Kühlfalle, 13 Vakuumpumpe, 14 mechan. Rußabstreifer.

sereaktors E2. Die Kathode wurde als rotierende Graphitelektrode (Abb. 4.2 *i*) ausgelegt, die beim Prozesslauf nicht verbraucht wird. Die sich während des Plasmaabbrands auf der Anode abscheidende Schlacke wird durch einen Abstreifer aus Tantal (Abb. 4.2 *j*) entfernt. Die Anode besteht aus Graphitstäben (Länge 100 mm, Durchmesser 8 mm), die durch ein Metallrohr (Abb. 4.2 *l*) der Brennzone zugeführt und beim Prozesslauf verbraucht werden. Die Kontaktierung mit der Stromquelle muß zur Vermeidung lokaler Überhitzung großflächig erfolgen, da im Betrieb ein Strom von 150 - 250 A fließt. Sie wurde durch einen Graphitblock (Abb. 4.2 *k*) realisiert, der zugleich die Halterung der Graphitstäbe während des Abbrands ist. Wassergekühlte kupferhaltige Elektrodenhalterungen hatten im ersten Reaktor zu Problemen aufgrund von Wasserleckagen und vor allem der Bildung kupferhaltiger paramagnetischer Verbindungen geführt, die nur schwer aus dem Reaktionsgemisch abzutrennen waren. Aus diesem Grund wurde bei der Konstruktion des E2-Reaktors vollständig auf die Verwendung von Kupfer in der Brennzone verzichtet. Alle thermisch beanspruchten Teile wurden aus Graphit, Tantal oder Macor gefertigt. Dazu zählen auch

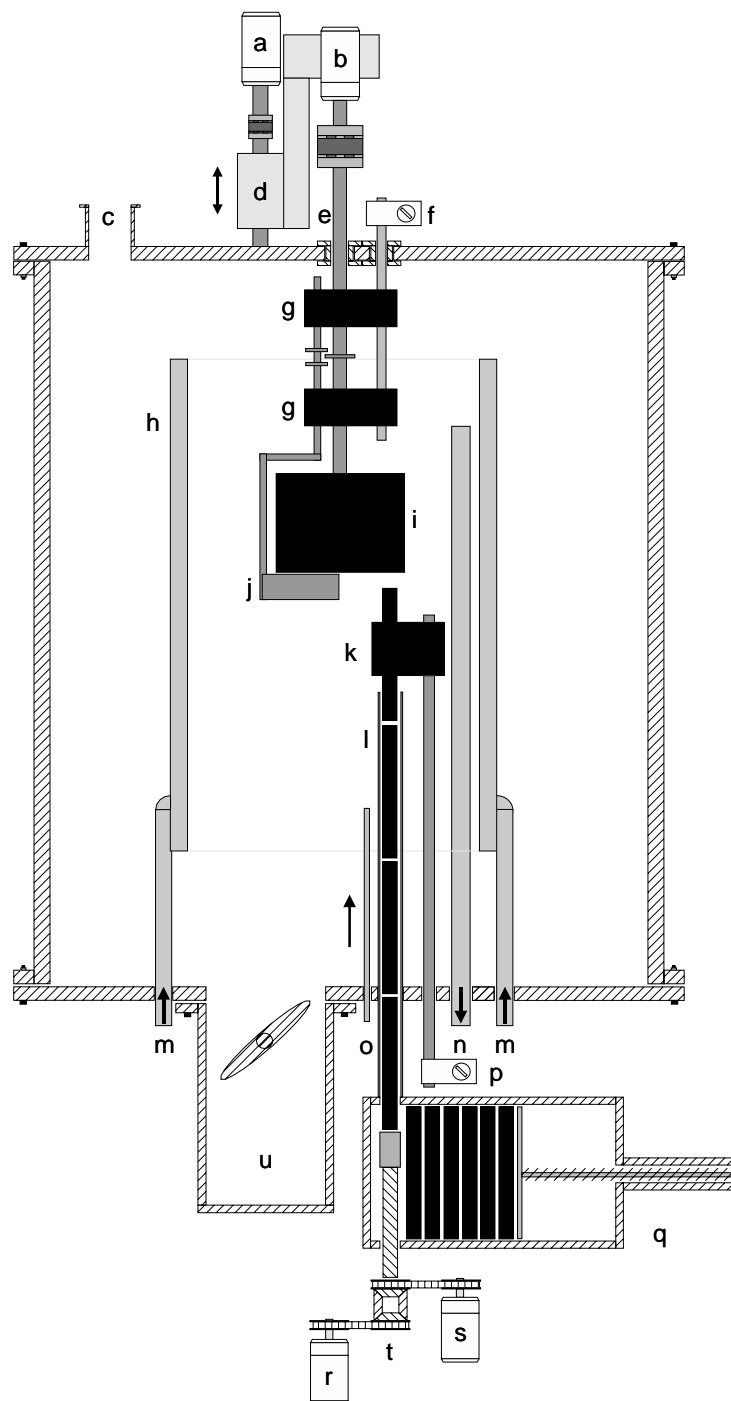


Abbildung 4.2: Querschnitt des Synthesereaktors E2: a Vorschubmotor Kathode, b Antriebsmotor der Kathode, c Anschlußstutzen für Vakuumpumpe, d bewegl. Schlitten, e Antriebswelle Kathode, f Stromanschluß Kathode, g Graphitlager, h wassergekühltes Innenrohr, i Kathode, j Abstreifer, k Kontaktierungsblock, l Führungsrohr, m Kühlwasserzufluß, n Kühlwasserabfluß, o Heliumzufluß, p elektr. Anschluss Anode, q Magazin, r Vorschubmotor, s Rückfahrmotor, t Differential, u Rußsammelbehälter.

die beiden Lager (Abb. 4.2 g) der Welle, durch die die Kathode angetrieben wird. Die Stromübertragung erfolgt auch hier von einem wassergekühlten Edelstahlrohr (Abb. 4.2 f) über die Graphitlager auf die Welle. Die Brennzzone wird ummantelt von einem doppelwandigen Edelstahlrohr (Abb. 4.2 h), welches von Kühlwasser durchströmt wird. Da die Kühlung im Inneren des Reaktors liegt, werden die Vakuumdichtungen des Reaktors thermisch nicht belastet. Diese räumliche Trennung fehlte beim ersten Reaktor, was dort zu Dichtigkeitsproblemen führte. Ebenfalls von der Seite der Anode erfolgt der Heliumzufluß (Abb. 4.2 o), dessen Fluß über einen Schwebekörpermesser (Abb. 4.1 9) genau eingestellt werden kann. Die Graphitstäbe sind in einem Magazin (Abb. 4.2 q, Abb. 4.1 4) mit einem Fassungsvermögen von 20 Stäben außerhalb des Reaktors untergebracht und werden von einem Stempel geschoben. Der Stempel wird von zwei Motoren bewegt, die über ein Differential gekoppelt sind, einem für den langsamen Vorschub (Abb. 4.2 r) und einem zweiten für schnellen Rücklauf (Abb. 4.2 s). Die Kathode wird ebenfalls von zwei Motoren bewegt, einem für Vor- und Rücklauf und einem für Rotation. Der Reaktor ist um ca. 45° gegen die Horizontale geneigt, damit der entstehende Ruß in den am unteren Ende angebrachten Sammelbehälter (Abb. 4.2 u, 4.1 7) rutscht. Außerdem kann die Innenwand des wassergekühlten Innenrohrs durch einen manuell bedienbaren Abstreifer vom Ruß gereinigt werden. Der Rußsammelbehälter kann nach Prozeßende durch ein Butterflyventil verschlossen und vom Reaktor abgetrennt werden. Damit ist es möglich, den Ruß unter Inertgasatmosphäre chemisch weiterzuverarbeiten. Die Anlage wird von einer zweistufigen Drehschieberpumpe Leybold Haereus D16B abgepumpt (Abb. 4.1 13), die über eine Kühlfalle mit dem Rezipient verbunden ist. Zum Schutz vor Rußpartikeln sind die beiden Druckmessgeräte, ein mechanischer Gesamtdruckmesser (Messbereich 0 - 1000 Torr) und ein Leybold Haereus Thermovac (Messbereich $10^{-3} - 10^3$ mbar), direkt an der Kühlfalle angebracht (Abb. 4.1 12). Die Regelung von Druck und Heliumzufluß erfolgt manuell, während die Motoren vollautomatisch über eine Regeleinheit gesteuert werden. Der Prozeß kann durch ein seitlich am Reaktor angebrachtes Fenster (Abb. 4.1 3) beobachtet werden. Zu den wichtigsten Prozeßparametern, die auf den Reaktor angepaßt werden müssen, zählen Typ, Druck und Fluß des Quenchgases, Spannung, Strom, Stromdichte, Abbrandgeschwindigkeit und Temperaturgradient in der Brennzzone. Obwohl sich Fullere-ne in verschiedenen Inertgasatmosphären bilden, ist die Ausbeute in Helium am größten. Zur Vermeidung der Bildung unerwünschter Kohlenwasserstoffe und Oxide, sollte Helium mit hoher Reinheit verwendet werden. Der optimale Prozeßdruck ist stark abhängig vom eingesetzten Reaktor, doch haben sich im allgemeinen Helium-Drücke um 100 - 200 mbar bewährt. Während sich Fullerene auch aus Graphit niedriger Reinheit herstellen lassen, verwendet man hochreines Graphit, um die Bildung unerwünschter Kohlenwasserstoffe aus den Verunreinigungen zu unterbinden. Zur chemischen Aufarbeitung wird der Ruß in einer Soxhlet-Apparatur oder im Ultraschallbad extrahiert. Dabei kommen als Lösungsmittel Toluol, Xylol, Pyridin, CS_2 zum Einsatz. Zur Extraktion sehr großer Fullerene ($n > 100$) verwendet man auch Di- und Trichlorbenzol. Anschließend werden polyzyklische aromati-

sche Kohlenwasserstoffe (PAH) durch Waschen mit Ether abgetrennt. Der Feststoff wird wieder in Toluol aufgenommen, durch einen Feinfilter (Celluloseacetat, $0.05\ \mu\text{m}$) filtriert und mit der HPLC getrennt.

4.2 Die Synthese von sticktoffendohedralen Fullerenen

Während mit dem Synthesereaktor, der nach dem Huffman-Krätschmer-Verfahren arbeitet, ungefüllte Fullerene und endohedrale Metallofullerene in verschiedenen Käfiggrößen hergestellt werden können, erfordert die Produktion von endohedralen Fullerenen der V. Hauptgruppe ein anderes Design. Ein hierfür geeigneter Reaktor wurde von Almeida Murphy [Alm96] am Hahn-Meitner-Institut in Berlin aufgebaut.

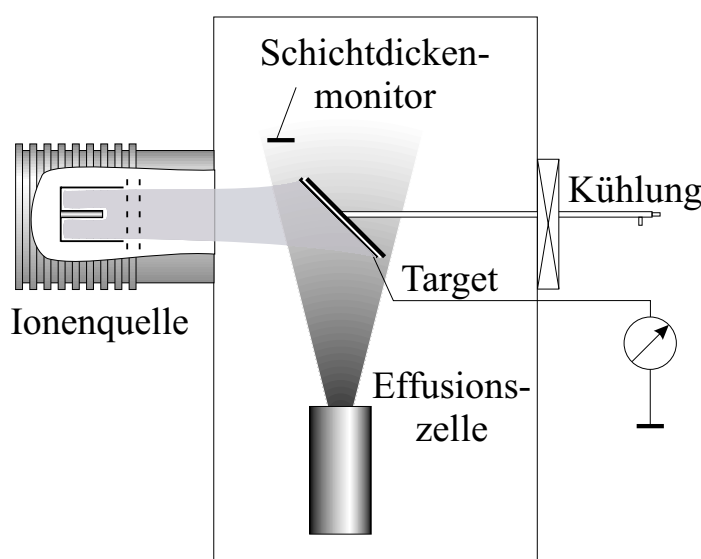


Abbildung 4.3: Aufbau des Ionenimplantationsreaktors. Fullerene, die in der Effusorzelle verdampft werden, kondensieren auf dem Target. Der aufwachsende Fullerenfilm wird dabei von niederenergetischen Stickstoffionen aus einer Ionenquelle bombardiert.

Bei dieser Anlage wird C_{60} bzw. ein Rohfullerengemisch aus einer beheizbaren Effusorzelle verdampft. Die Fullerene kondensieren an einer Kupferplatte, die um ca. 45° gegen die Horizontale geneigt ist und mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Aus einer Ionenquelle wird die Kupferplatte mit Stickstoffionen bombardiert. Die kinetische Energie der N^+ und N_2^+ Ionen ist einstellbar. Dabei hat sich ein Wert von ca. 40 eV als optimal erwiesen. Vergleicht man die Effizienz der N@C_{60} Bildung mit diesen beiden Ionenarten unter identischen Bedingungen, findet man, daß N^+ Ionen eine deutlich höhere N@C_{60} Ausbeute liefern als N_2^+ Ionen. Die Aufwachsrate mit der sich das C_{60} auf dem Target abscheidet, wird durch einen Schwingquarz überwacht. Die Kupfertargets werden alle 12 Stunden über eine Schleuse gewechselt. Der Prozeß kann dagegen mehrere Tage weiterlaufen bis das C_{60} in der Effusorzelle verbraucht ist. Der Rezipient wird von einer

Turbomolekularpumpe, der eine Drehschieberpumpe vorgeschaltet ist, abgepumpt. Die Einstellung der Heizleistung und der Ionenenergie erfolgt elektronisch, das Stickstoffgas wird durch einen massflow controller zugegeben. Das bestrahlte Material wird nach dem Ausschleusen vom Kupfertarget entfernt, in Toluol gelöst und filtriert.

4.3 Die EPR Spektrometer

Viele Untersuchungen wurden mit einem *continuous wave* (c.w.) EPR Spektrometer ESP 300 E von Bruker durchgeführt. Das Spektrometer wird bei einer Mikrowellenfrequenz von 9.5 GHz (X-Band) betrieben. Es ist mit einem optischen Mikrowellenresonator ausgerüstet, der eine Lasereinkopplung gestattet.

Weiterhin stand ein Elexsys-Spektrometer der Firma Bruker zur Verfügung, das sowohl im c.w.- als auch im gepulsten Modus betrieben werden konnte. Es ermöglichte Untersuchungen bei Mikrowellenfrequenzen von 9.5 GHz (X-Band, E580) und 95 GHz (W-Band, E680) und war damit geeignet für Experimente, die mit hoher Präzision und Empfindlichkeit durchgeführt werden müssen. Das Elexsys-Spektrometer verfügt ebenfalls über einen optischen Resonator. Durch Kryostaten der Firma Oxford, der mit flüssigem Helium und Stickstoff gekühlt werden kann, ist ein Temperaturbereich von 10 - 333 K zugänglich.

Kapitel 5

Synthese und Spektroskopie des $\text{N@C}_{60}\text{-C}_{60}$

5.1 Fullerendimere

Die Polymerisation von Fullerenen hat in den letzten Jahren sowohl bei Experimentatoren als auch bei Theoretikern ein wachsendes Interesse gefunden. Ketten aus Fullerenen lassen sich als quasi eindimensionale Materialien beschreiben. Da Dimere die kleinste Untereinheit eines Fulleren-Polymers darstellen, wurden viele Rechnungen zur Bestimmung ihrer elektronischen Struktur und ihrer Schwingungsmoden durchgeführt. Letztere sind von besonderem Interesse, da sie mit Infrarot- und Ramanspektren des polymerisierten Materials verglichen werden können [Ada94, Por95]. Am Beginn der Untersuchungen ging es um die Frage, wie die Produkte einer Dimerisierung aussehen, bzw. welches der zahlreichen Isomeren am stabilsten ist. Prinzipiell gilt es, mehrere Klassen von möglichen Strukturen zu betrachten: eine einfache Käfigstruktur, erdnußartige Strukturen, bei denen zwei Käfige, die über mehr als zwei Atome verbunden sind, aneinandergeschmolzen wurden, von den 1,2 Addukten abgeleitete hantelförmige Moleküle oder Strukturen, bei denen die Käfige durch Einfachbindungen miteinander verknüpft sind. Drei dieser isomeren Strukturen sind in Abbildung 5.1 dargestellt. *Ab initio*-Rechnungen (SCF STO-3G) von Strout *et al.* [Str93] wiesen das [2+2] Cycloadditionsprodukt, bei dem die Verknüpfung über einen Vierring aus zwei 6-6 Bindungen erreicht wird, als energetisch stabilstes Produkt aus.

Es hat sich gezeigt, daß sich Oligomere und Polymere durch drei verschiedene Verfahren herstellen lassen, der Photopolymerisation, der Hochdruckpolymerisation und einer mechanochemischen Synthese.

Photopolymerisation Die ersten Arbeiten zur Photopolymerisation von Fullerenen wurden bereits 1993 von Rao *et al.* [Rao93] durchgeführt. Mittels Ramanspektroskopie an bestrahltem C_{60} fanden die Autoren eine, wie sie glaubten, irreversible Umwandlung, die auch Änderungen im Schwingungsspektrum nach sich zog. Als Gradmesser des Polymeri-

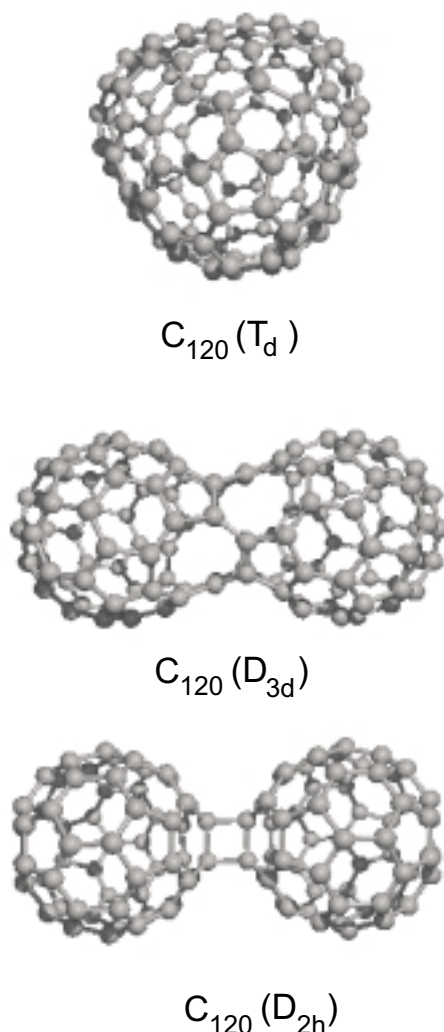


Abbildung 5.1: Verschiedene Isomere von C_{120} nach Strout *et al.*. Nur das D_{2h} -Isomer konnte bislang isoliert und charakterisiert werden [Str93].

sationsgrades haben sie die A_g -symmetrische 'pentagonal-pinch mode' herangezogen, die bei Zimmertemperatur von 1469 cm^{-1} nach 1460 cm^{-1} verschoben wurde. Die Schwingung, die auf die Bewegung der Käfige zueinander zurückzuführen ist, und deshalb als 'superdiatomic mode' bezeichnet wird, konnten sie bei 116 cm^{-1} nachweisen. Auf der Basis dieser Experimente schlugen sie einen Vierring als Ergebnis einer [2+2]-Cycloaddition vor. Da aber Filme ohne weitere chemische Reinigung bestrahlt worden waren, konnte noch keine Aussage darüber getroffen werden, ob C_{120} wirklich molekular existiert. 1996 berichteten Onoe *et al.* in einem Beitrag über *in situ* IR-Spektroskopie an einem photopolymerisierten C_{60} Film, daß die Polymerisationsreaktion bei Temperaturen von über $100\text{ }^\circ\text{C}$ reversibel ist [Ono96]. Außerdem begann man damit, die Schwingungsfrequenzen theoretisch zu berechnen [Esf98a]. Mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

(XPS) konnten Ono *et al.* zeigen, daß bei der Photopolymerisation in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer zuerst Ketten und später Netzwerke aus Fullerenmolekülen gebildet werden [Ono97].

Polymerisation durch Druck Bereits 1991 untersuchten Aoki *et al.* [Aok91] die Druckabhängigkeit der vier intramolekularen F_{1u} Moden im C_{60} . Sie fanden, daß sich bei Druckerhöhung die F_{1u} Mode niedrigster Frequenz, die eine Bewegung senkrecht zur Oberfläche des Festkörpers beschreibt, zu niederen Wellenzahlen verschoben wird. Das läßt sich mit der Existenz einer weiteren attraktiven Wechselwirkung neben der van der Waals Wechselwirkung erklären, die z.B. auf die Überlappung der π -Orbitale benachbarter Käfige zurückzuführen ist. Die Polymerisation von C_{60} ist nach den Woodward-Hoffmann-Regeln thermisch verboten [Fag96], findet aber bei Drücken der Größenordnung von einigen GPa dennoch statt. Die Depolymerisation dagegen verläuft bei Normaldruck und Erwärmung auf ca. 200 °C. Die Kristallstruktur von C_{60} Polymeren hängt von Druck und Temperatur ab. Während bei niedrigen Temperaturen eindimensionale Polymere gebildet werden, treten bei hohen Temperaturen zweidimensionale auf [Nun95, Rao97].

Mechanochemie Mittels einer mechanochemischen Reaktion gelang es Wang *et al.* [Wan97] zum ersten Mal, ein isoliertes C_{120} Molekül nachzuweisen und spektroskopisch zu untersuchen. Bei dieser Reaktion wurde festes C_{60} mit einem molaren Überschuss von 20:1 an Kaliumcyanid in einer Schwingmühle gemahlen. Für diese Reaktion schlugen Komatsu *et al.* zwei Mechanismen vor [Kom98], die in Abbildung 5.2 dargestellt sind. Einleitend erfolgt in beiden Reaktionswegen ein nucleophiler Angriff eines Cyanid-Ions auf den Fullerenkäfig unter Bildung eines $C_{60}CN^-$ Anions. Dessen Existenz wurde bereits von Keshavarz *et al.* beschrieben [Kes95]. Es konnte durch Abfangexperimente mit verschiedenen Elektrophilen als Zwischenstufe identifiziert werden. Im zweiten Schritt von Mechanismus I greift das $C_{60}CN^-$ Anion ein weiteres Fulleren Molekül nucleophil an und stabilisiert sich durch eine intramolekulare S_N2 -Reaktion unter Abspaltung der Cyanidgruppe. Im zweiten Schritt von Mechanismus II kommt es nach der Bildung des $C_{60}CN^-$ Anions zu einer Elektronenübertragungsreaktion auf ein C_{60} -Molekül unter Bildung eines $C_{60}^{\bullet-}$ -Radikal-Anions. Dieses greift ein weiteres C_{60} -Molekül an und stabilisiert sich durch Elektronentransfer auf einen Fulleren Käfig. Inzwischen ist es mittels dieser Reaktion auch möglich, komplexere Strukturen aufzubauen [Kom99].

Versuche von Lebedkin *et al.* zeigten, daß auch teilweise oxidiertes Lithium die Dimerbildung fördert [Leb98]. Sowohl metallisches Lithium als auch dessen Oxidationsprodukte LiOH und Li_2CO_3 , in reinem Zustand zugegeben, katalysieren die Reaktion nur schlecht, während ein Gemisch Dimerausbeuten bis zu 20 % liefert. Ein Mechanismus, der in Abbildung 5.3 schematisch dargestellt ist, wurde dabei von Dröschner vorgeschlagen [Drö99]. Dabei geht man von einem der Birch-Reduktion analogen einleitenden *single-electron transmission* (SET) Schritt aus, bei dem ein Elektronentransfer vom metallischen Lithium auf das C_{60} erfolgt. Das dadurch gebildete Radikalanion $C_{60}^{\bullet-}$ addiert nucleophil

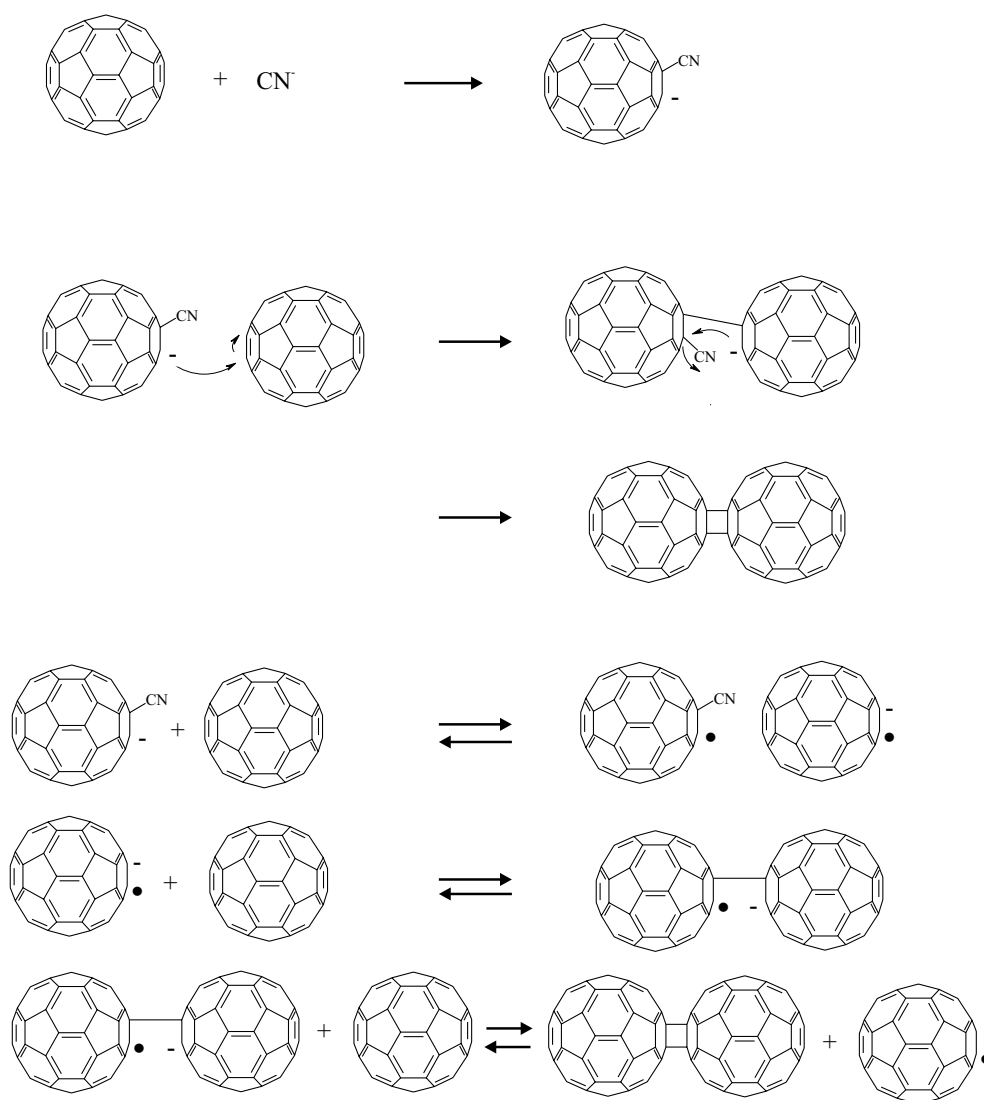


Abbildung 5.2: Von Komatsu vorgeschlagener Dimerbildungsmechanismus mit KCN.

an ein weiteres Fulleren. Das dimere Radikalanion stabilisiert sich durch eine abschließende SET auf ein Li⁺ Ion. Dies erklärt, weshalb die gleichzeitige Anwesenheit von Li und Li⁺ für die Dimerbildung erforderlich ist.

Alle hier beschriebenen Mechanismen sind von Reaktionen in Lösung abgeleitet. In der Schwingmühle findet jedoch eine Festkörperreaktion statt. Zur Optimierung einer mechanochemischen Reaktion ist das Verständnis der Elementarprozesse erforderlich. Einen Ansatz dazu bietet die Tribochemie, die sich mit Festkörperreaktionen beschäftigt, die durch Energiezufuhr ausgelöst werden. Grundsätzlich geht man im Triboplasmamodell davon aus, daß nach dem Energieeintrag in den Festkörper ein Energiestau eintritt. Als Folge davon werden freie Atome und Elektronen gebildet und es kommt zu einer Auflockerung des Gitters. Im zweiten Schritt erfolgt die Rekombination der Plasmaproducte.

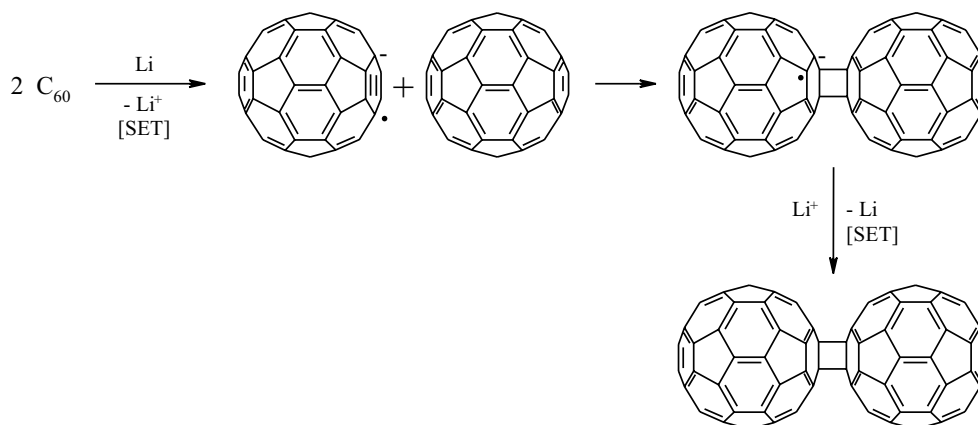


Abbildung 5.3: Von Dröschner vorgeschlagener Dimerbildungsmechanismus unter Katalyse von Li/Li⁺.

Dabei wird die lokal gestaute Energie über verschiedene Prozesse wie z.B. Wanderung von Dislokationen oder Bruchvorgänge dissipiert. Diese Dissipationsprozesse führen jedoch nicht wieder zu einem Gleichgewichtszustand, sondern zu stationär 'eingefrorenen' Fehlordnungszuständen. Ist die Lebensdauer dieser Fehlordnungszustände so groß, daß die Reaktion vom Prozeß der mechanischen Bearbeitung getrennt werden kann, spricht man von mechanischer Aktivierung. Dabei ist besonders die Vergrößerung der Oberfläche und die Frischflächenenerzeugung für die Reaktivitätssteigerung verantwortlich [Bol79].

5.1.1 Die Eigenschaften des C₁₂₀

Als wichtige Modellsubstanz für Fullerenpolymere wurde das C₁₂₀ eingehend spektroskopisch charakterisiert. C₁₂₀ ist ein braunes Pulver, das sich nur zögerlich in *o*-Dichlorbenzol löst. Das UV/Vis-Spektrum weist im Unterschied zu C₆₀ Signale bei 328, 434 und 698 nm auf [Wan97]. Das ¹³C NMR Spektrum zeigt neben 15 Signalen in der *sp*² Region nur ein Signal bei 76.22 ppm, das einem *sp*³ Kohlenstoff zuzuordnen ist [Wan97], was in Übereinstimmung mit der erwarteten D_{2h} Symmetrie ist. Der massenspektrometrische Nachweis hingegen erwies sich als schwierig, da sich das Dimer sehr leicht spalten läßt. Ein Molekülpeak bei *m/z* = 1441 war nur mittels *fourier-transform ion cyclotron resonance* (FTICR) und *matrix assisted laser desorption* (MALDI) Spektrometrie zu erhalten [Wan97].

Von besonderem Interesse dagegen war die Infrarotspektroskopie, da hier schon viele Eigenschaften theoretisch vorhergesagt wurden. Lebedkin *et al.* konnte 1998 Raman-spektren der Dimere C₁₂₀, C₁₂₀O und C₁₂₀O₂ untersuchen [Leb98]. Die Ramanspektren der dimeren Fullerene zeigen Peaks in den gleichen charakteristischen Regionen wie das C₆₀ aber mit vielen Aufspaltungen und Verschiebungen, die auf die reduzierte Symmetrie zurückgeführt werden können. Wie auch schon bei der Photopolymerisation beobachtet, reagiert die *pentagonal pinch mode* sehr empfindlich auf die Polymerisation: Sie verschiebt

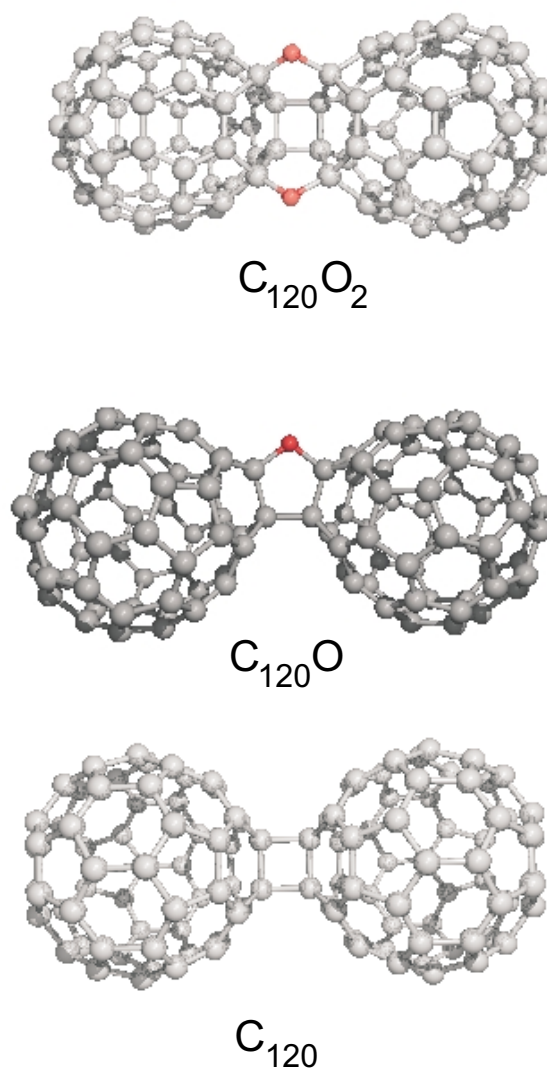


Abbildung 5.4: Die Strukturen der dimeren Fullerene C_{120} , $C_{120}O$ und $C_{120}O_2$.

sich von 1496 cm^{-1} für C_{60} auf 1463 cm^{-1} für C_{120} . Außerdem existieren im Dimer charakteristische Schwingungen, bei denen die beiden Käfige Streck- und Knick-Schwingungen gegeneinander ausführen. Sie werden als *Interball-Schwingungen* bezeichnet und sind gut geeignet zur Unterscheidung der drei Dimeren. Der Interball Streckschwingung kommt dabei eine besondere Bedeutung zu, da sie analog zur Streckschwingung in zweiatomigen Molekülen betrachtet werden kann und deshalb auch als *superdiatomic mode* bezeichnet wird. Entsprechend der Erwartung erwies sich ihre Lage im Ramanspektrum als sehr charakteristisch, sie konnte für C_{120} bei 96 cm^{-1} , für $C_{120}O$ bei 100 cm^{-1} und für $C_{120}O_2$ bei 121 cm^{-1} lokalisiert werden. Theoretisch vorhergesagt wurde die *superdiatomic mode*

von Adams *et al.* für C_{120} bei 69 cm^{-1} [Ada94] und von Porezag *et al.* bei $89\text{--}92\text{ cm}^{-1}$ [Por95].

Röntgenkristallographische Untersuchungen zeigten, daß die Bindungen des Vierrings *intraball* und *interball* entgegen theoretischen Voraussagen [Str93, Scu96] etwa die gleiche Länge ($1.575(7)\text{ Å}$ interball Bindung, $1.581(7)\text{ Å}$ intraball Bindung) aufweisen [Wan97]. Bei Versuchen C_{120} elektrochemisch zu reduzieren, wurde der Zerfall in C_{60} und das Radikalanion $C_{60}^{\bullet-}$ beobachtet [Wan97]. Im Gegensatz dazu konnte Balch *et al.* mittels cyclischer Voltammetrie die Reduktion von $C_{120}O$ bis zum $C_{120}O^{6-}$ durchführen [Bal96]. Die Oxidation der Dimeren zu C_{120}^+ und zu $C_{120}O^{+/2+}$ gelang Solodovnikov *et al.* durch die Reaktion mit rauchender Schwefelsäure [Sol99]. Dabei zeigte das EPR Spektrum des C_{120}^+ bei 340 K eine einzelne Line mit ^{13}C Satelliten. Die EPR Spektren von $C_{120}O$ in rauchender Schwefelsäure ließen sich durch eine Überlagerung zweier Spezies deuten. Dabei wurde die einzelne Linie dem Monokation $C_{120}O^+$ und die vier Seitenlinien einem Triplett Dikation $C_{120}O^{2+}$ zugeordnet.

5.1.2 Nebenprodukte

Bei den verschiedenen Herstellungswegen für die Di- und Oligomere wurden auch zahlreiche Nebenprodukte identifiziert. Bei den reinen Kohlenstoffclustern ist hier das C_{119} zu nennen. Während klassische Fullerene immer aus einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen bestehen, wurden in den Massenspektren von Ozon-Fulleren-Reaktionen Cluster mit ungerader Kohlenstoffanzahl entdeckt. Gromov *et al.* konnte die Entstehung von C_{119} in thermisch behandelten $C_{60}/C_{60}O$ Systemen nachweisen [Gro98a, Gro98c]. Taylor schließlich schlug eine dimere Struktur vor, bei der es in der Verbindung der Käfige drei nicht äquivalente Kohlenstoffatome gibt [Tay94]. Bei den sauerstoffhaltigen Nebenprodukten entsteht beim Mahlprozeß $C_{60}O$ und etwas $C_{120}O$. Beim Erwärmen von $C_{60}/C_{60}O$ Gemischen kann $C_{120}O$ und $C_{180}O$ in guten Ausbeuten gewonnen werden [Gro98a].

5.1.3 Die Synthese des $N@C_{60}$ - C_{60}

Ein endohedral eingebrachtes Stickstoffatom eignet sich hervorragend, um die lokale elektronische Struktur eines Fulleren abzubilden. Deshalb spricht man in diesem Zusammenhang auch gern von $N@C_{60}$ als paramagnetischer Sonde. Aufgrund der begrenzten thermischen [Wai00] und optischen [Goe99] Stabilität des $N@C_{60}$, wurde die mechanochemische Methode als erfolgversprechendster Weg ausgewählt.

Da man annehmen kann, daß sich C_{60} und $N@C_{60}$ chemisch gleich verhalten, wurde die Optimierung der Reaktionsparameter, darunter die Beladung des Mörsers, die Mahlfrequenz, die Mahldauer und vor allen Dingen Art und Menge des zugesetzten Additivs mit 'leerem' C_{60} vorgenommen. Ob die Annahme chemischer Ähnlichkeit gerechtfertigt ist, wird man prüfen können, wenn genug hoch angereicherte Substanz verfügbar ist.

5.2 Experimentelles

Die mechanistischen Untersuchungen wurden mit C_{60} der Firma MER Enterprises ohne weitere Reinigung durchgeführt. Zusätzlich wurde C_{60} (gold grade) der Firma Hoechst verwendet. Dieses mußte mittels HPLC vorgereinigt werden, da der hohe Anteil höherer Fullerene die Synthese erschwerte. Sämtliche Additive wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Trockenmittel ($CaCl_2$, P_2O_5) wurden mindestens 6 Stunden bei $140\text{ }^{\circ}C$ ausgeheizt. Das $N@C_{60}$ Material wurde, wie in Abschnitt 4.2 ausführlich beschrieben, durch Ionenimplantation hergestellt. Der Anteil gefüllter Fullerenkäfige beträgt dabei zwischen 10^{-5} und 10^{-4} . Abbildung 5.5 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten Mörsers und der Schwingmühle. Die Schwingmühle wurde nach der Vorlage kommerziell erhältlicher Mühlen zur Präparation von KBr-Presslingen konstruiert. Über einen Excenter wird dabei die Drehbewegung des Motors in eine Schwingbewegung umgesetzt. Der Mörser ist ein 38 mm langer Edelstahlzylinder mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Bohrung mit 8 mm Durchmesser. Während des Mahlprozesses schwingt der Mörser entlang der langen Achse mit einer Amplitude von 4 mm und senkrecht dazu mit einer Amplitude von 1 mm. Die Mahlfrequenz beträgt 33 Hz.

Typischerweise wurden 20 mg C_{60} mit verschiedenen anorganischen Additiven gemischt und in einem Edelmörser mit 3 Edelmahlkugeln (Durchmesser 5 mm) gemah-

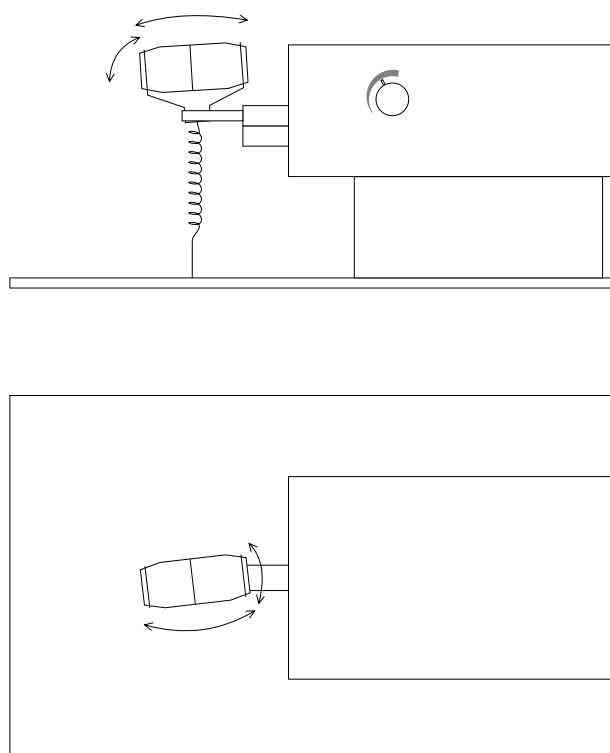


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der zur Synthese verwendeten Schwingmühle.

len. Anschliessend wurde die Reaktionsmischung in *o*-Dichlorbenzol gelöst, durch einen Mikrofilter (Celluloseacetat 0.05 μm Porendurchmesser) filtriert und mittels HPLC analysiert. Dazu wurde ein analytisches HPLC-System von Waters (600/600E) mit einem Waters 996 Photodiodenarraydetektor verwendet. Als stationäre Phase wurde eine Cosmosil BuckyPrep (10 x 250 mm) und als Eluent Toluol bei einem Fluß von 2 ml/min eingesetzt. Die Infrarot-Spektren wurden mit einem *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*-Spektrometer (DRIFT) an der Universität Karlsruhe aufgenommen.

5.3 Mechanochemische Synthese

Vor der Synthese des stickstoffdotierten Dimers standen mechanistische Untersuchungen, bei denen die Parameter der mechanochemischen Reaktion optimiert wurden. Zu diesen Parametern zählen die Beladung des Mörsers, die Mahldauer, die Mahlfrequenz und die Wahl des Additivs. Die Synthese von N@C_{60} ist sehr aufwendig ist und man kann annehmen, daß seine chemische Reaktivität der von C_{60} sehr ähnlich ist. Aus diesem Grund wurde die Optimierung der Prozeßparameter sowie die Untersuchungen der verschiedenen Additive mit C_{60} durchgeführt. Inwieweit diese Annahme korrekt ist, wird man prüfen können, wenn N@C_{60} in ausreichender Menge und Reinheit vorliegt. An erster Stelle der Untersuchungen stand die Charakterisierung der Reaktionsprodukte. Nach der Extraktion und Filtration, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, lag das Reaktionsgemisch in *o*-Dichlorbenzol gelöst vor. Diese Lösung wurde mittels HPLC getrennt und untersucht. Abbildung 5.6 zeigt ein HPLC-Chromatogramm eines Versuchs mit CaCl_2 als Additiv. Das Chromatogramm wurde direkt aus der Reaktionsmischung erhalten und zeigt Signale für C_{60} , C_{60}O , $(\text{C}_{60})_2$, $(\text{C}_{60})_2\text{O}$ und $(\text{C}_{60})_3$. Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe von UV/Vis Spektren. Das Spektrum von Fraktion III zeigte deutliche Peaks bei 434 und 698 nm, die nach Wang *et al.* [Wan97] dem Dimer zuzuordnen sind. Das Trimer konnte jedoch aufgrund sehr geringer Ausbeuten spektroskopisch nicht charakterisiert werden. Der Vergleich mit den Arbeiten von Komatsu *et al.* [Kom00] (vgl. Seite 49) legt diese Zuordnung jedoch nahe. Die Fraktion III wurde anschließend in einem dreistufigen HPLC Prozeß gereinigt. Abbildung 5.7 zeigt das Chromatogramm der gereinigten Fraktion III. Obwohl C_{60} von $(\text{C}_{60})_2$ basisliniengetrennt ist und sich deshalb quantitativ abtrennen lassen sollte, liegt auch nach einer dreistufigen Trennung neben $(\text{C}_{60})_2$ noch C_{60} vor. Dies deutet auf einen langsamen Zerfall des Dimers hin. Die Reinheit des $(\text{C}_{60})_2$, die über die Peakfläche bestimmt wurde, beträgt 95.5 %.

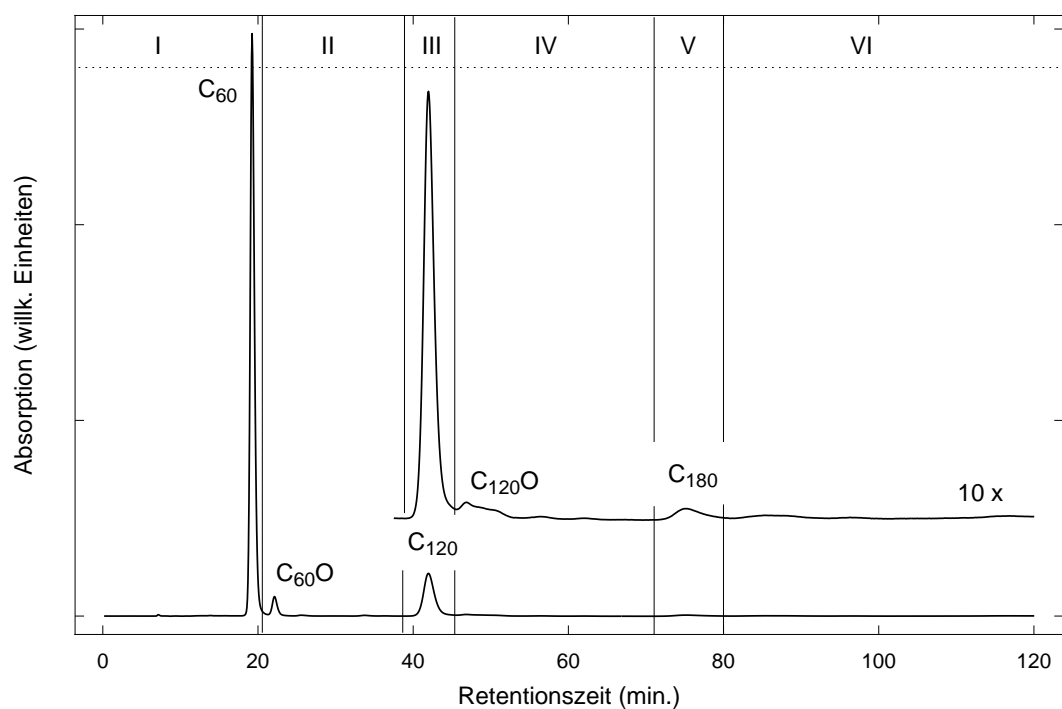


Abbildung 5.6: HPLC Chromatogramm der Reaktionsmischung nach dem Mahlen von C_{60} mit $CaCl_2$.

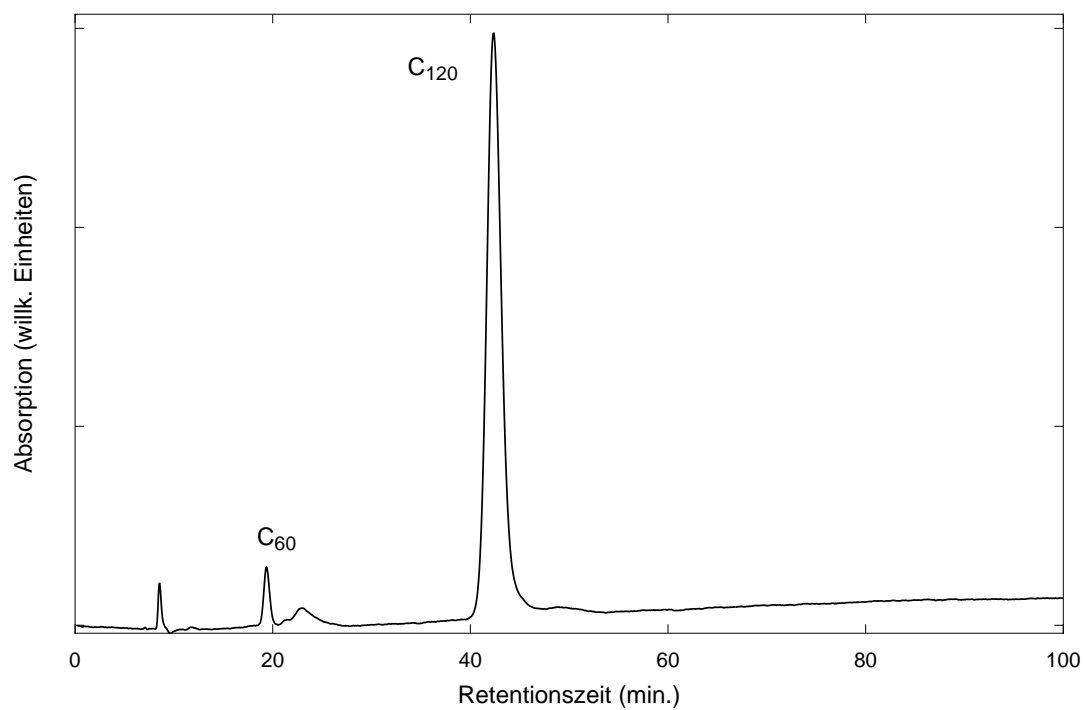


Abbildung 5.7: HPLC Chromatogramm nach dreistufiger HPLC Reinigung.

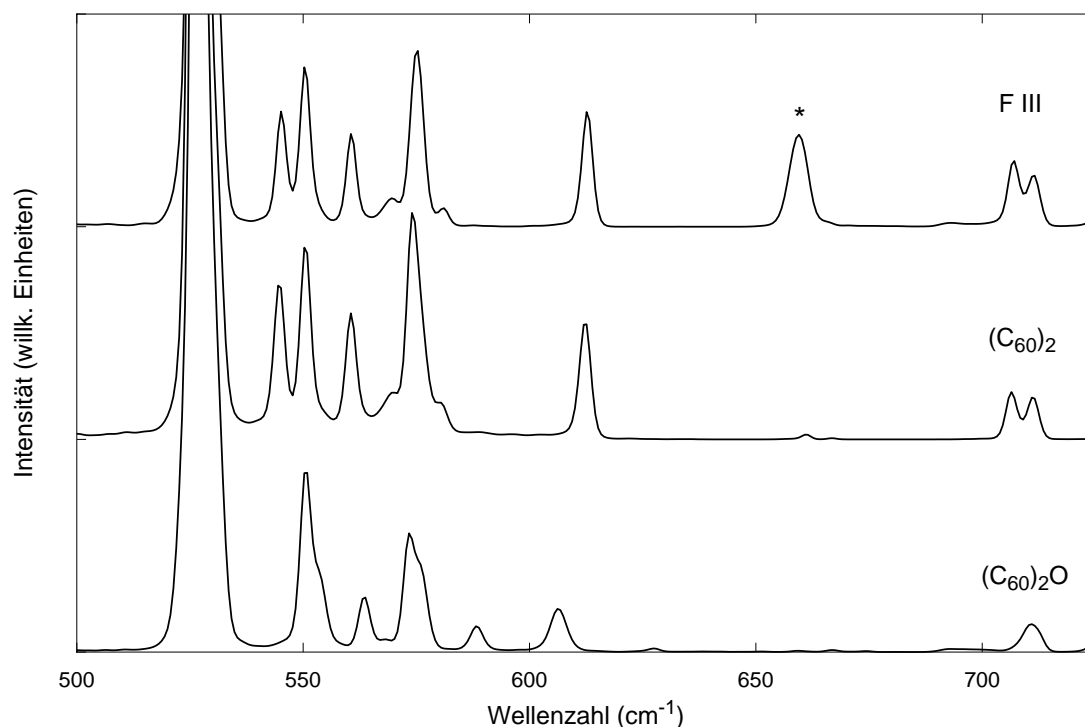


Abbildung 5.8: DRIFT Spektrum von Fraktion III und zwei Referenzspektren von $(C_{60})_2$ und $(C_{60})_2O$, aufgenommen von Eisler *et al.* [Eis98b]. Der indizierte Peak (*) bei 659 cm^{-1} resultiert aus *o*-Dichlorbenzol Rückständen.

Zur eindeutigen spektroskopischen Identifikation von Fraktion III, insbesondere zur Unterscheidung zwischen C_{120} und $C_{120}O$, eignen sich die Infrarot- [Eis98b] und die Raman-spektroskopie [Leb98]. Die besten Ergebnisse unter den infrarotspektroskopischen Methoden konnten mit der DRIFT-Spektroskopie erzielt werden. Das DRIFT-Spektrum von Fraktion III ist in Abbildung 5.8 zusammen mit zwei Referenzspektren für $(C_{60})_2$ und $(C_{60})_2O$ von Eisler *et al.* [Eis98b] gezeigt.

Aufgetragen ist die Kubelka-Munk Funktion $f(R) = (1 - R^2)/2R$, wobei R die diffuse Reflektivität beschreibt. Für ausreichend dicke Proben ist diese direkt vergleichbar mit der Absorption. Man erkennt, daß die Peakstruktur von Fraktion III sehr gut mit dem Referenzspektrum von $(C_{60})_2$ übereinstimmt, es aber deutliche Unterschiede zum Referenzspektrum von $(C_{60})_2O$ gibt. Dies läßt den Schluß zu, daß es sich bei Fraktion III um $(C_{60})_2$ handelt. Der indizierte Peak (*) bei 659 cm^{-1} resultiert von *o*-Dichlorbenzol, welches bei der Extraktion verwendet wurde.

Im ersten Schritt der Parameteroptimierung wurde die Dimerausbeute in Abhängigkeit der Beladung des Mörsers, der Mahlfrequenz und der Mahldauer untersucht. Dabei zeigte sich, daß Beladung und Mahldauer linear voneinander abhängen. Die Mahlfrequenz zeigt dagegen eine umgekehrt proportionale Abhängigkeit zur Mahldauer. Die Mahlfre-

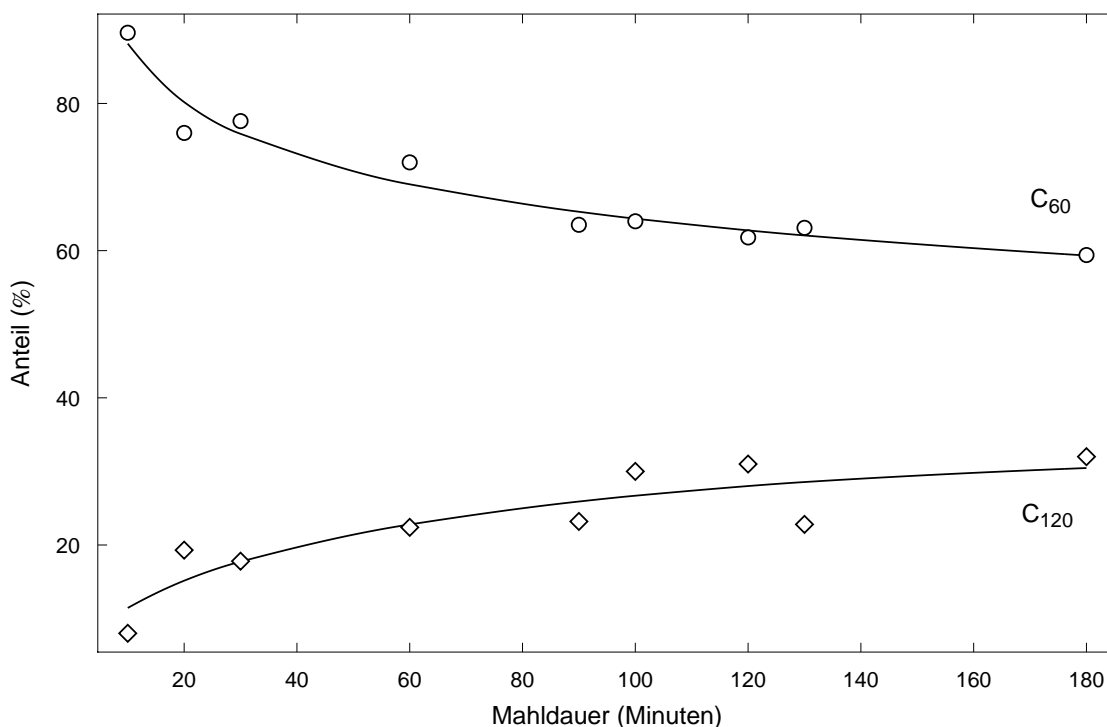


Abbildung 5.9: Zeitliche Entwicklung von C₆₀ (○) und C₁₂₀ (◇) beim Mahlprozess.

quenz wurde daher nicht variiert, sondern bei ca. 33 Hz konstant gehalten. Variiert wurden nun Beladung und Mahldauer, um ein Optimum an Produktausbeute pro Zeiteinheit zu erhalten. Als Additiv wurde KCN eingesetzt. Bei geringen Beladungen (< 10 mg Fulleren) lag das Zeitfenster günstiger Dimerausbeuten im Bereich weniger Minuten. Erhöhte man die Mahldauer auf 15 Minuten, zeigte die Unlöslichkeit des Materials in Toluol und *o*-Dichlorbenzol eine vollständige Polymerisation des C₆₀ an. Bei hohen Beladungen (> 100 mg Fulleren) waren auch mit Mahldauern bis 120 Minuten keine merklichen Umsätze (> 2 %) zu erreichen. Als optimal erwiesen sich Kombinationen von Beladungen im Bereich von 20 mg C₆₀ und Mahldauern zwischen 15 und 20 Minuten. Eine detaillierte Untersuchung der Mahldauer wurde mit CaCl₂ als Additiv durchgeführt, das sich in der weiteren Diskussion als besonders günstiges Additiv erweisen wird. Variiert man bei einer Beladung von 20 mg C₆₀ und 17 mg CaCl₂ die Mahldauer, erhält man das in Abbildung 5.9 gezeigte Konzentrations-Zeit Diagramm. Man erkennt, daß oberhalb von 20 Minuten der Dimeranteil nur noch wenig ansteigt. Der Anteil des C₆₀ nimmt ebenfalls kaum weiter ab. Die Reaktion führt jedoch nicht in ein Gleichgewicht, da Folgereaktionen existieren, die zu höheren Polymeren führen. Ihre Konzentrationen können hier nicht dargestellt werden, da sich die höheren Polymere durch ihre Unlöslichkeit in gängigen Lösungsmitteln der Quantifizierung mittels HPLC entziehen.

Von großer Bedeutung für die Dimerausbeute ist die Wahl des Additivs. Obwohl be-

reits einige Variationen der mechanochemischen Reaktion erfolgreich durchgeführt werden konnten [Kom99], ist die Bedeutung der Additive noch immer nicht vollständig aufgeklärt. Während die Dimerisierung auch mit reinem C_{60} möglich ist, erhöht der Zusatz anorganischer Additive die Ausbeute deutlich. Deshalb wurde eine Reihe verschiedener Additive auf ihren Einfluß auf die Dimerausbeute untersucht. In der ersten Versuchsreihe wurde dabei der Einfluß der mechanischen Härte des Additivs auf die Dimerbildung studiert. Walters *et al.* [Wal61] konnten bei der Untersuchung von Silicium bei Mahlprozessen mittels EPR-Spektroskopie zeigen, daß sich in oberflächennahen Schichten paramagnetische Zentren bilden. Wenn die Dimerisierung von C_{60} über radikalische Zwischenstufen verläuft, kann diesen paramagnetischen Zentren eine Schlüsselrolle bei der Reaktion zukommen. Da diese radikalischen Zentren durch mechanischen Energieeintrag erzeugt werden, kann man vermuten, daß sich der Energieeintrag auf das Fulleren durch die mechanische Härte des Additivs steuern läßt. Für diese Untersuchungen, deren Ergebnisse in Tabelle 5.1 zusammengefaßt sind, wurden chemisch inerte Substanzen gewählt, um chemische Reaktionen auszuschließen. Die Zumischung weicher Schmiermittel wie Graphit und hexagonalem Bornitrid zeigt keine signifikante Änderung der Dimerausbeute gegenüber reinem C_{60} , während der Zusatz des mechanisch harten Borcarbids die Dimerausbeute verdoppelt. Der Grund dafür könnte auch hier wieder in der verstärkten Erzeugung radikalischer Zentren durch den höheren Energieeintrag liegen. Wenn die Existenz solcher radikalischer Zentren die Reaktion beschleunigt, sollte der Zusatz eines Radikalfängers die Reaktion verlangsamen. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde $CaCl_2$ als Additiv eingesetzt, das sich als sehr gutes Additiv erwiesen hatte. Zusätzlich wurde dem Ansatz 5 mg Hydrochinon zugesetzt, das als Radikalfänger wirken kann. Gegenüber einer Dimerausbeute von 17%, die mit reinem $CaCl_2$ erzielt werden konnte, nahm die Dimerausbeute auf 1 % ab. Dieses Ergebnis unterstützt die Vermutung, daß der Dimerbildungsmechanismus über radikalische Zwischenstufen verläuft.

In einer weiteren Versuchsreihe sollte untersucht werden, ob der Prozeß chemisch ka-

Additiv	nichtumgesetztes C_{60} (Gew.-%)	Dimerausbeute (Gew.-%)	unlöslicher Rückstand (Gew.-%)
reines C_{60}	64	5	31
Graphit	42	6	52
BN	30	4	66
B_4C	38	10	52
$CaCl_2$	68	17	15
$CaCl_2$ + Hydrochinon	48	1	51

Tabelle 5.1: Anteil von nichtumgesetztem C_{60} nach Filtration und $(C_{60})_2$ -Ausbeute bei Einsatz von Additiven unterschiedlicher Härte.

Additiv	nichtumgesetztes C ₆₀ (Gew.-%)	Dimerausbeute (Gew.-%)	unlöslicher Rückstand (Gew.-%)
KCN	41	14	45
CaO	29	5	66
RbCl	60	10	30
CuSO ₄	41	14	45
CuSO ₄ · 5 H ₂ O	68	2	30
CaCl ₂	68	17	15
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	58	1	39
CaCl ₂ · 6 H ₂ O	62	3	35
P ₂ O ₅	31	17	52

Tabelle 5.2: Anteil von nichtumgesetztem C₆₀ nach Filtration und (C₆₀)₂ Ausbeute unter Verwendung verschiedener anorganischer Additive.

talysiert werden kann. Dabei wurden Substanzen eingesetzt, die entweder als Nucleophil oder als Elektrophil agieren können. Außerdem wurde der Einfluß von Kristallwasser untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Sie zeigen einen sehr deutlichen Einfluß des Kristallwassergehalts auf die Dimerausbeute. Während mit trockenem CaCl₂ eine Dimerausbeute von 17 % erzielt werden kann, wird die Reaktion durch den Einsatz von CaCl₂ · 2 H₂O oder CaCl₂ · 6 H₂O fast vollständig unterbunden. P₂O₅ als weiteres sehr starkes Trockenmittel ermöglicht ebenfalls eine sehr gute Dimerausbeute von 17 %.

Additive, die einen Ladungstransfer auf das C₆₀ bewirken können und somit nucleophil angreifen, erhöhen ebenfalls die Ausbeute an (C₆₀)₂. Zu dieser Gruppe zählt KCN, das auch in der Originalarbeit von Wang *et al.* verwendet wurde. Die Autoren berichteten in einer weiteren Veröffentlichung auch über andere Additive mit nucleophilen Eigenschaften, darunter K₂CO₃, CH₃COOK und die Alkalimetalle Li, Na und K [Kom98]. Als Elektrophile wurden in der vorliegenden Arbeit AlCl₃ und FeCl₃ untersucht, deren Ergebnisse nicht in die Tabelle aufgenommen wurden, da ihre Reaktivität sehr stark vom Wassergehalt abhängt. Wasserfreies Aluminiumchlorid bewirkt einen starken Umsatz zu C₆₀O, jedoch fast keine Dimerbildung, außerdem entsteht ein Fullerenaddukt, das bislang nicht spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Mit steigendem Wassergehalt nimmt die Reaktivität ab. Die Dimerausbeute steigt zunächst deutlich an und nimmt später wieder bis nahezu Null ab. Da die Reproduzierbarkeit dieser Additive nur gering war, wurden keine weiteren Versuche mit AlCl₃ und FeCl₃ unternommen. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Reaktion wahrscheinlich über einen radikalischen Mechanismus verläuft, da alle Faktoren, die den mechanischen Energieeintrag auf das Substrat erhöhen, auch die Ausbeute verbessern. Als bestes Additiv eignet sich CaCl₂, da es eine hohe Dimerausbeute von 17 % in Verbindung mit einem nur geringen unlöslichen Rückstand von 15 %

bietet. Es ist wünschenswert, den unlöslichen Rückstand so gering wie möglich zu halten, da dieser Teil bei der Synthese mit dem 'wertvollen' N@C₆₀ nicht aufgearbeitet werden kann.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde die Synthese des N@C₆₀-C₆₀ mit CaCl₂ als Additiv im molaren Überschuß von 1 : 5 durchgeführt und 20 Minuten mit 3 Mahlkugeln (Durchmesser 5 mm) gemahlen. Die Reaktionsmischung wurde in *o*-Dichlorbenzol gelöst, im Ultraschallbad extrahiert, filtriert und in einem dreistufigen HPLC-Prozess gereinigt. An einer Hochvakuumapparatur ($p < 10^{-5}$ mbar) wurde das restliche Lösungsmittel entfernt und die pulverförmige Probe in einer Quarzglas kapillare abgeschmolzen, um Oxidationsreaktionen auszuschließen. Aufgrund des langsamen Zerfalls des Dimers enthielt auch diese Probe ca. 5 % N@C₆₀/C₆₀. Die Ergebnisse der EPR-Messungen an diesem System werden in Abschnitt 5.4 vorgestellt.

Von großem Interesse ist auch die Stabilität von C₆₀-C₆₀. Bewahrt man gereinigtes C₆₀-C₆₀ bei Zimmertemperatur unter Ausschluß von Licht auf, so zerfällt es langsam in Monomere. Die Kinetik dieses Zerfalls wurde mit analytischer HPLC verfolgt; die Ergebnisse sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Paßt man eine Kinetik erster Ordnung an die Daten an, so erhält man eine Geschwindigkeitskonstante von $2.3 \cdot 10^{-3} \text{ Tag}^{-1}$. Bewahrt man die Substanz dagegen bei 4 °C auf, verlangsamt sich der Zerfall deutlich. Die Geschwindigkeitskonstante des C₁₂₀-Zerfalls bei 4 °C beträgt $2.8 \cdot 10^{-4} \text{ Tag}^{-1}$. Daraus läßt sich eine Aktivierungsenergie von 88 kJ/mol abschätzen.

Wie schon zu Beginn dieses Abschnitts erwähnt, ist es bislang nicht gelungen, das Trimer zu isolieren, da es nur in geringen Ausbeuten entsteht und wieder schnell zerfällt. Eine mehrstufige HPLC Reinigung ist deshalb nicht möglich. Komatsu *et al.* veröffentlichte für das Trimer eine Halbwertszeit des Zerfalls von ca. 3 Tagen bei Zimmertemperatur [Kom00]. Mittels HPLC konnten sie im Bereich der Trimerfraktion mehrere Peaks auflösen. Daraus kann man schließen, daß mehrere isomere Strukturen des Trimers existieren. Eine Zuordnung erfolgte bislang nicht. Auch die spektroskopischen Untersuchungen mit UV/Vis- und IR-Spektroskopie geben bislang keinen klaren Hinweis auf eine bestimmte Struktur. Leider gelang den Autoren auch kein massenspektroskopischer Nachweis des C₁₈₀, obwohl das Trimer schon von Deng *et al.* unter Einsatz der MALDI-Massenspektrometrie charakterisiert werden konnte [Den96]. Zu den möglichen Strukturen gehören eine lineare Verknüpfung der Fullerenkäfige und mehrere L-förmige Anordnungen. Theoretische Untersuchungen zur Stabilität und zu IR- und Raman-Eigenschaften wurden von Porezag *et al.* veröffentlicht [Por95].

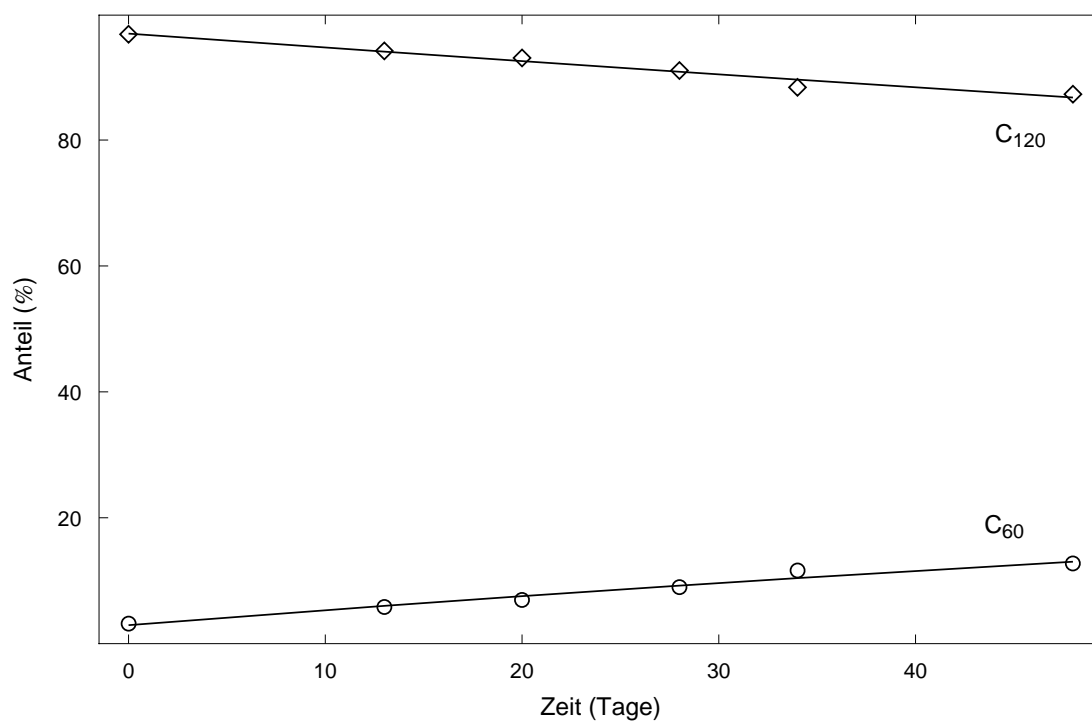


Abbildung 5.10: Zeitabhängigkeit des Zerfalls von C₆₀-C₆₀ bei Aufbewahrung unter Lichtausschluß bei Zimmertemperatur.

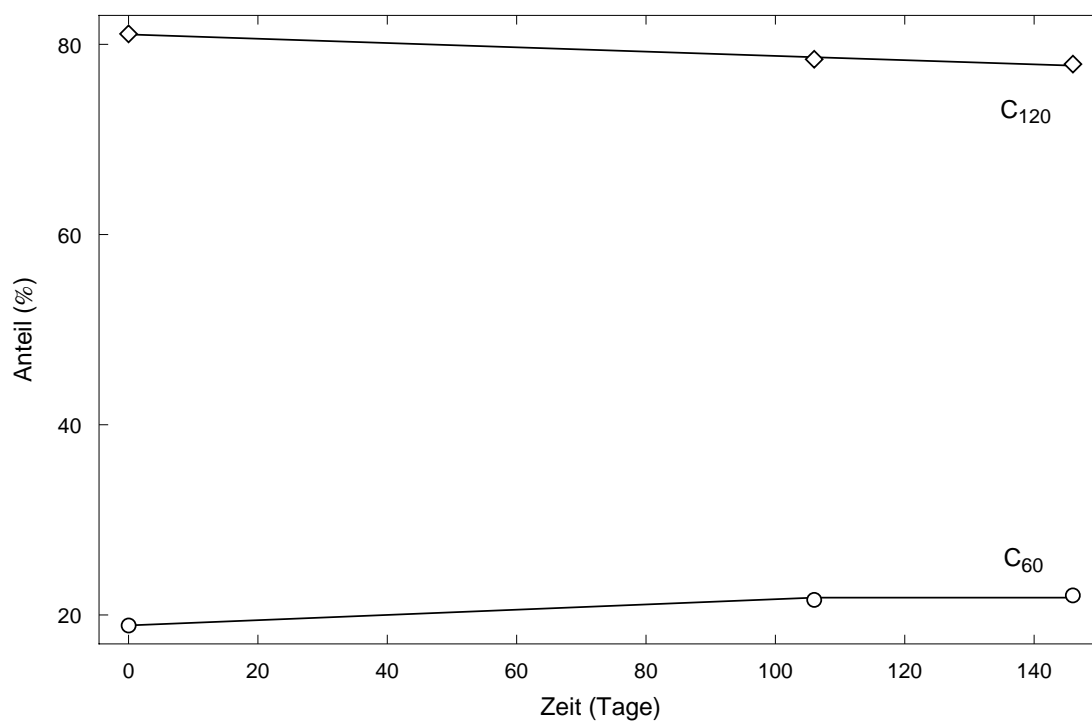


Abbildung 5.11: Zeitabhängigkeit des Zerfalls von C₆₀-C₆₀ bei Aufbewahrung unter Lichtausschluß bei 4°C.

5.4 EPR Messungen am N@C₆₀-C₆₀

Durch die Synthese des einseitig dotierten Dimers (N@C₆₀-C₆₀) war es erstmals möglich, mit Hilfe der EPR-Spektroskopie ein dotiertes Dimer zu untersuchen. Während sich in der Fachliteratur der Begriff C₁₂₀ für das Dimer des C₆₀ eingebürgert hat, soll hier die Begriff N@C₆₀-C₆₀ verwendet werden, um deutlich zu machen, daß nur einer der beiden Käfige dotiert ist. Man erwartet dabei nun ausschließlich von den endohedralen Fullerenen N@C₆₀ und N@C₆₀-C₆₀ ein EPR-Signal. Die ungefüllten Fullerene C₆₀ und C₆₀-C₆₀ sind dagegen EPR-inaktiv. Abbildung 5.12 b) zeigt ein echodetektiertes EPR Spektrum einer Pulverprobe von N@C₆₀-C₆₀, das bei einer Temperatur von 80 K aufgenommen wurde. Die Akquisitionszeit zur Aufnahme dieses Spektrums betrug 240 Stunden. Die theoretische Simulation des Spektrums mit dem Programm *EPR-NMR* [Wei93] ist in Abbildung 5.12 gestrichelt gezeichnet. Darüber zum Vergleich abgebildet (a) ist ein EPR Spektrum von N@C₆₀, das mit FID-Detektion aufgenommen wurde. In beiden Spektren erkennt man drei Hauptlinien, die durch die Hyperfeinwechselwirkung des Stickstoffs erzeugt werden. Dabei erscheinen die Linien des N@C₆₀-C₆₀ Spektrums deutlich breiter als die des N@C₆₀ Spektrums. Die Echodetektion wurde der schnelleren und empfindlicheren Detektion des freien Induktionszerfalls (FID) vorgezogen, da in der N@C₆₀-C₆₀-Probe noch N@C₆₀ vorliegt. Da das Spektrometer nach dem Anregungspuls eine endliche Totzeit von einigen hundert Nanosekunden hat, werden Komponenten, deren FID schnell abfällt, gegenüber jenen mit längerem FID diskriminiert. N@C₆₀ zeigt selbst bei Festkörpermessungen außergewöhnlich schmale Linien und besitzt deshalb einen sehr langen FID. Da sich in der Probe noch N@C₆₀ befindet, würde man bei der FID-Detektion hauptsächlich N@C₆₀ beobachten. Die Echodetektion dagegen vermeidet diese Diskriminierung. Die Detektion mit c.w.-EPR war bei 80 K nicht möglich, da die Relaxationszeiten des N@C₆₀ sehr lang sind und sich die Modulationsfrequenz des Spektrometers nicht unter 0.1 kHz verringern läßt.

Im Vergleich zu N@C₆₀ konnte im Rahmen der experimentellen Unsicherheit keine Verschiebung des g -Faktors von N@C₆₀-C₆₀ gemessen werden. Die isotrope Kopplungskonstante (a_{iso}) wurde aus einer Simulation zu 15.55 MHz bestimmt. Sie ist damit nur geringfügig kleiner als die des reinen N@C₆₀ mit 15.73 MHz bei 80 K [Wei98]. Diese Verringerung der isotropen Kopplungskonstante kann man als Zunahme des freien Raums für das Stickstoffatom infolge einer leichten Aufweitung des Käfigs interpretieren.

Zusätzlich zu den drei Hauptlinien erkennt man im Spektrum des N@C₆₀-C₆₀ breite Außenlinien. Sie zeigen die Existenz von orientierungsabhängigen Termen im Spin-Hamiltonoperator an. Dieses, aus der Feinstrukturwechselwirkung entstehende, charakteristische powder pattern hebt die Entartung der Zustände mit $|m_S| = 3/2$ und $|m_S| = 1/2$ auf. Diese Feinstruktur konnte mit den Nullfeldaufspaltungs-Parametern $D = 14$ MHz und $E = 0.56$ MHz simuliert werden. Dieser D -Wert ist größer als der, der für N@C₆₁(COOC₂H₅)₂ ($D = 6.1$ MHz) [Die99] ermittelt wurde. Nichtverschwindende D und E Werte zeigen eine Verringerung der lokalen Symmetrie am Ort des Stickstoffatoms von T_h für N@C₆₀ auf C_{2v}

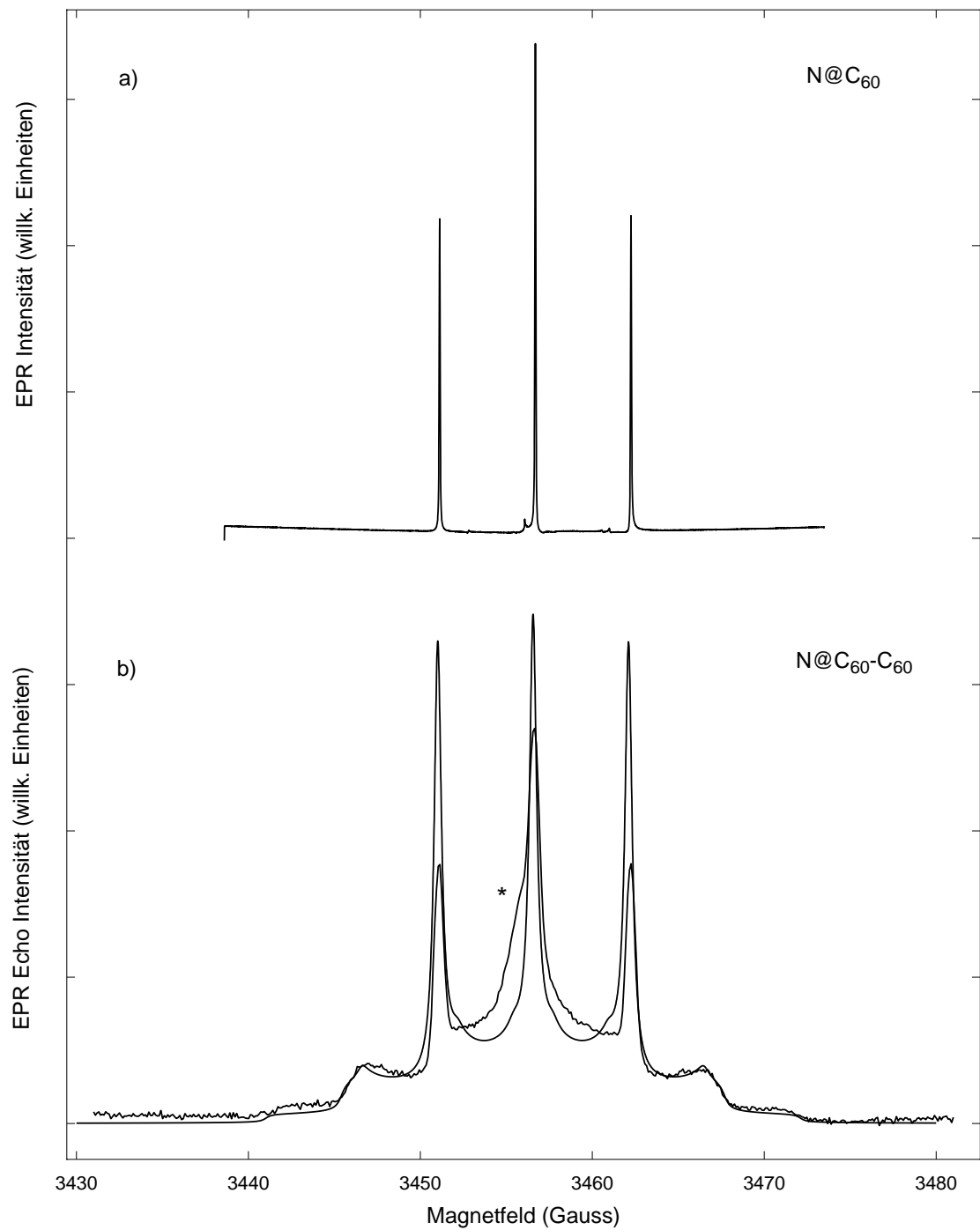


Abbildung 5.12: EPR Spektren von pulverförmigen Proben von $N@C_{60}$ in C_{60} ($T = 300$ K) (a) und $N@C_{60}$ - C_{60} in C_{60} - C_{60}/C_{60} ($T = 80$ K) (b). Die Akquisitionszeit zur Aufnahme des Spektrums (b) betrug 240 Stunden.

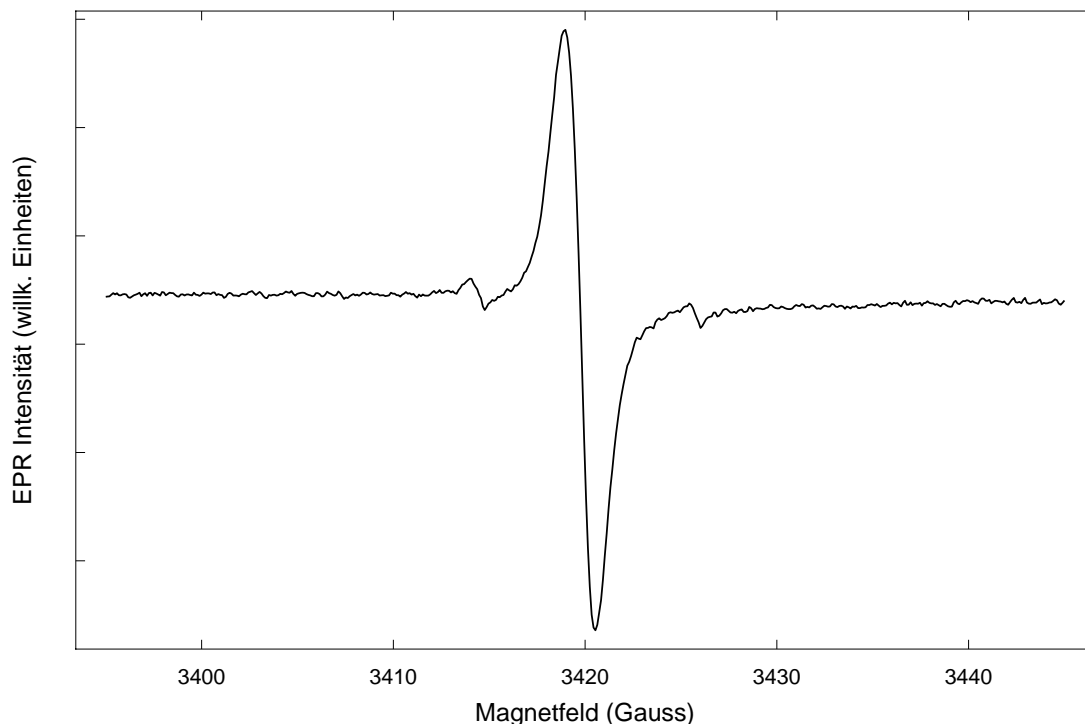


Abbildung 5.13: c.w.-EPR Spektrums eines Mahlversuchs mit C_{60} und $CaCl_2$.

oder C_S für $N@C_{60}-C_{60}$ an. Dies ist in Übereinstimmung mit der erwarteten Verringerung der molekularen Symmetrie infolge der Dimersierung. Der D -Wert beschreibt die Abweichung der Elektronendichte von der Kugelsymmetrie und der E -Wert die Abweichung der Elektronendichte von der axialen Symmetrie. Einen nichtverschwindenden Wert für E kann man auf der Basis der Molekülsymmetrie in Abbildung 5.4 erwarten. Der planare Vierring verhindert eine axialsymmetrische tropfenförmige Verzerrung des Fullerenkäfigs. Die Käfige sind deshalb in der Ebene des Vierrings abgeflacht. Zwischen dem experimentellen Spektrum und der Simulation bestehen deutliche Diskrepanzen. Dies sind zum einen die deutlich verschiedenen relativen Intensitäten der Signale und zum anderen die ungenaue Wiedergabe der Linienform der Linien im Zentralbereich. Diese Unterschiede lassen sich auf das Detektionsverfahren zurückführen. Übergänge zwischen verschiedenen Konfigurationen (z.B. $|1/2\rangle \rightarrow |-1/2\rangle$, $|3/2\rangle \rightarrow |1/2\rangle$) besitzen verschiedene Übergangsmomente.

Wenn man echodetektierete EPR-Messungen mit festgelegten Puls- und Mikrowelleneinstellungen durchführt, werden Übergänge mit verschiedenen Übergangsmomenten mit verschiedenen Skalierungsfaktoren aufgenommen. Die Simulation wurde daraufhin optimiert, eine möglichst günstige Anpassung an das experimentelle Spektrum im Bereich der deutlich hervortretenden Schultern bei 3446.5 und 3466.5 Gauss zu erhalten. Dies ermöglicht eine genaue Bestimmung eines Werts für E . Außerdem enthält die Probe eine Verunreini-

gung, die für die nicht-symmetrische Schulter verantwortlich ist. In Abbildung 5.12 wurde diese mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

Zur Aufklärung des Ursprungs dieser Linie wurden C_{60} -Proben mit $CaCl_2$ gemahlen und die Reaktionsmischung nach Filtration ohne HPLC-Reinigung mittels EPR untersucht. Das Ergebnis einer Festkörpermessung zeigt Abbildung 5.13. Man erkennt darin eine EPR-Linie, deren g -Wert in guter Übereinstimmung mit dem der Störlinie in Abbildung 5.12 ist. Der Ursprung der kleinen Seitenlinien, deren Abstand im Spektrum 11.45 Gauss beträgt, konnte bislang nicht geklärt werden. Die Seitenlinien liegen unsymmetrisch zur Hauptlinie. Löst man die Reaktionsmischung in Toluol, verschwinden die Signale. Daraus läßt sich schließen, daß die Signale durch Fullerenkäfige hervorgerufen wird, die durch den Mahlprozeß beschädigt wurden und damit über offene Bindungen verfügen. In Lösung werden diese offenen Bindungen jedoch sehr schnell abgesättigt.

5.5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte erstmals ein einseitig dotiertes stickstoffendohedrales Fullerendimer $N@C_{60}-C_{60}$ synthetisiert und EPR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die Methode der mechanochemischen Synthese erwies sich dabei als sanft genug, sodaß das eingeschlossene hochreaktive Stickstoffatom bei der Umsetzung nicht entweicht, obwohl eine Bindung des Käfigs geöffnet wird. Bei der Optimierung der Reaktionsparameter zeigte sich, daß die Dimerausbeute mit dem spezifischen Energieübertrag auf die Fullerene während des Mahlprozesses korreliert. Der Einfluß der Additive auf die Dimerausbeute wurde systematisch untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Dimerausbeute stark vom Kristallwassergehalt des Additivs abhängt. Trockenmittel wie $CaCl_2$ oder P_2O_5 ergaben die besten Ausbeuten. Diese Ergebnisse stützen die Vermutung, daß während des Mahlprozesses im Substrat radikalische Zentren erzeugt werden, die die Reaktion beschleunigen. Der Reaktionsmechanismus verläuft somit vermutlich über radikalische Zwischenstufen, die bislang jedoch nicht charakterisiert werden konnten.

Die EPR-Spektren zeigen, daß sich das Stickstoffatom im Dimer unverändert in seinem elektronischen Grundzustand und ungebunden im Zentrum des Käfigs aufhält. Die Nullfeldaufspaltung ist größer als die entsprechenden Werte, die bislang für Mono- oder Multiaddukte gemessen wurden. Die experimentellen Daten bestätigen die Erwartung, daß die lokale Symmetrie am Ort des Stickstoffatoms geringer als axial ist. Die schwache Reduktion der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten zeigt eine marginale Vergrößerung des freien Raums für das Stickstoffatom, aber keine grundlegende Änderung in der Wechselwirkung mit dem modifizierten Käfig gegenüber dem $N@C_{60}$.

Kapitel 6

Das beidseitig dotierte Dimer

$\text{N@C}_{60}\text{-N@C}_{60}$

Nachdem die im vorigen Kapitel beschriebene Synthese des einseitig dotierten Dimers $\text{N@C}_{60}\text{-C}_{60}$ gelungen ist, sollte auch ein beidseitig dotiertes Dimer auf gleichem Weg herstellbar sein. Das beidseitig dotierte Dimer ist ein äußerst interessantes System, da hier zwei Stickstoffatome, stabilisiert in der inerten chemischen Falle eines Fullerenkäfigs, bis auf einen Abstand von etwa 1 nm einander angenähert werden können. Beide Atome können dann über verschiedene Wechselwirkungen miteinander koppeln. Systeme dieser Art, die über mindestens zwei gekoppelte Spinzentren verfügen, die von der Umgebung weitgehend isoliert sind, werden in letzter Zeit sehr häufig untersucht. Sie sind Modellsysteme für das schnell wachsende Forschungsgebiet des *quantum computing*. $\text{N@C}_{60}\text{-N@C}_{60}$ ist dabei, wie im folgenden gezeigt werden soll, ein hervorragendes Modellsystem dieser Art.

Bevor die theoretisch berechneten spektroskopischen Eigenschaften des beidseitig dotierten Dimers diskutiert werden, sollen die Grundzüge des quantum computing dargelegt werden. Das Forschungsgebiet der Quanteninformationsverarbeitung unterteilt sich in die Bereiche *quantum computing*, *Quantenkryptographie* und *Teleportation*. Hier soll nur das quantum computing vorgestellt werden. Die Idee eines Quantencomputers geht auf Richard Feynmann [Fey82] zurück. Sein Konzept wurde lange Zeit nur in einem kleinen Kreis diskutiert, bis es Shor gelang, einen Algorithmus zur Faktorisierung großer Zahlen zu entwickeln [Sho97]. Dieser Algorithmus wird auf einem Quantencomputer um ein Vielfaches schneller laufen als auf klassischen Computern. Diese Entdeckung und ein neuer Suchalgorithmus in Datenbanken von Grover [Gro96, Gro97] zeigen das immense praktische Anwendungspotential von Quantencomputern. Das Ziel, einen Quantencomputer zu implementieren, brachte daraufhin Forschungsgruppen aus Mathematik, Informatik, Physik und Chemie zusammen.

6.1 Klassische und atomare Computer

Klassische Computer arbeiten auf der Basis binärer Algorithmen mit Registern, die Informationen in Bits abbilden. Bits stellen die kleinste Speichereinheit dar. Sie befinden sich immer in einem der beiden definierten Schaltzustände, die meist als '0' und '1' bezeichnet werden. Klassische Computer realisieren diese Bits durch Auf- und Entladen eines Kondensators. Jede Rechenoperation basiert auf einer logischen Manipulation der einzelnen Bits. Rechenoperationen kann man durch logische Gatter ausdrücken, die einen Satz Input-Bits nach einer Transformationsvorschrift in einen Satz Output-Bits verwandeln.

$$\vec{y} = \hat{U} \cdot \vec{x} \quad (6.1)$$

Für ein 2-Bit-System werden die Vektoren \vec{x} und \vec{y} in einer vierdimensionalen Basis dargestellt.

$$|00\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |01\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |10\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |11\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

Man unterscheidet Ein-Bit-Gatter, deren Eingabe nur aus einem Bit besteht, von Zwei-Bit-Gattern, die zwei Input-Bits verarbeiten. Zu den Ein-Bit-Gattern zählt das NOT-Gatter. Es invertiert den Zustand des Eingabe-Bits. Zu den Zwei-Bit-Gattern gehört das Controlled-NOT (CNOT) Gatter, bei dem der Zustand des zweiten Bits (Target-Bit) invertiert wird, wenn sich das erste Bit (Control-Bit) im Zustand '1' befindet. Daneben gibt es noch höhere Gatter, wie das 3-Bit Toffoli Gatter, das man auch als Controlled-Controlled-NOT Gatter bezeichnen kann und bei dem das Target-Bit invertiert wird, wenn sich sowohl das Control-Bit (I) als auch das Control-Bit (II) im Zustand '1' befinden. Einige der wichtigsten logischen Gatter sind in Verbindung mit ihrer Booleschen Wahrheitstabelle und der zugehörigen Transformationsmatrix im Anhang A aufgeführt.

Ein klassischer Satz dieser Gatter besteht aus dem Ein-Bit NOT-Gatter und den Zwei-Bit AND- und OR-Gattern. Durch Kombination dieser Gatter ist es möglich, eine beliebige logische Operation auszuführen. Ein AND-Gatter kann jedoch nicht direkt auf einem atomaren Computer implementiert werden, da bei diesem Gatter die Information von zwei Input-Bits zu einem Output-Bit verschmolzen wird. Bei atomaren Computern werden die Schaltzustände durch die Quantenzustände des atomaren Systems realisiert. Es ist deshalb atomaren Systemen nicht möglich, durch ein logisches Gatter Bits zu erzeugen oder zu vernichten. Bei der Implementierung logischer Gatter ist es deshalb erforderlich, reversible logische Operationen zu verwenden [Jon00]. Es läßt sich zeigen, daß für atomare Systeme das Toffoli-Gatter bereits einen vollständigen Satz darstellt, aus dem alle anderen erforderlichen Gatter erzeugt werden können.

Abbildung 6.1 a) zeigt eine graphische Darstellung des CNOT-Gatters, die es ermöglicht, auch große komplexe Gatter übersichtlich abzubilden. Die Operation transformiert $x \rightarrow x'$

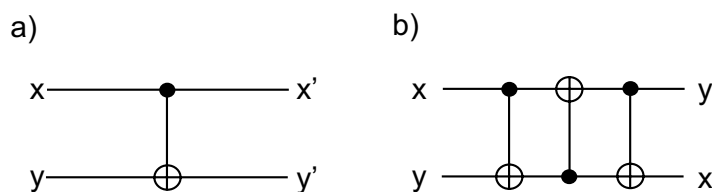


Abbildung 6.1: (a) Repräsentation des CNOT-Gatters. Das Control-Bit ist dargestellt durch einen Punkt und eine vertikale Linie, das Target-Bit durch das \oplus -Symbol. (b) Ein SWAP-Gatter kann durch Kombination von drei CNOT-Gattern implementiert werden.

und $y \rightarrow y'$. Setzt man im CNOT-Gatter das Target-Bit (y) vor der Operation auf '0', so befinden sich nach Ausführen der Operation beide Bits im Zustand $x' = y' = x$, dem Ausgangszustand des Control-Bits. Das CNOT-Gatter kann in diesem Fall ein Bit kopieren. Kombiniert man drei CNOT-Gatter, die wie in Abbildung 6.1 b) angeordnet sind, zeigt sich der Vorteil der graphischen Darstellung. Dieses komplexe Gatter vertauscht die Informationen der beiden Input-Bits. Man bezeichnet dies als SWAP-Operation.

Quantencomputer Atomare Computer realisieren die Speicherung von Information durch die Quantenzustände des Systems. In Analogie zu klassischen Computern bezeichnet man die kleinste Informationseinheit hier deshalb als *Qubit*, das die beiden logischen Zustände $|0\rangle$ und $|1\rangle$ einnehmen kann. In der praktischen Implementierung, die in Abschnitt 6.2 detailliert erläutert wird, können dies die beiden Zeeman-Niveaus eines Spin $1/2$ -Kerns im Fall eines NMR-Quantencomputers oder die elektronischen Niveaus im Fall eines Ionenfallencomputers sein. Dabei gilt die Vereinbarung $|0\rangle = |\alpha\rangle = |\text{up}\rangle = |1/2\rangle = \text{false}$ und $|1\rangle = |\beta\rangle = |\text{down}\rangle = |-1/2\rangle = \text{true}$. Dies ist wichtig, da eine andere Zuordnung die Reihenfolge der Zustände in den Pauli-Spinmatrizen invertieren würde.

Die Quantenmechanik beschränkt das System jedoch nicht wie im klassischen Fall auf die beiden Eigenzustände, sondern erlaubt jede mögliche Superposition der Zustände, wie z.B.

$$\psi = \frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}}, \quad (6.3)$$

wobei der Faktor $\sqrt{2}$ die Normierung des Zustands gewährleistet. Neben der Superposition ist noch der Begriff der *Verschränkung* von großer Bedeutung. Zu Realisierung eines verschränkten Zustands sind mindestens zwei Qubits erforderlich. Ein Zwei-Qubit-System befindet sich allgemein in dem folgenden Zustand:

$$\psi = a|00\rangle + b|01\rangle + c|10\rangle + d|11\rangle \quad (6.4)$$

Durch die geeignete Wahl der Koeffizienten lassen sich daraus verschiedene Superpositionen erzeugen:

$$\begin{aligned}
\text{I} &: \frac{|00\rangle + |01\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{|0\rangle(|0\rangle + |1\rangle)}{\sqrt{2}} \\
\text{II} &: \frac{|00\rangle + |11\rangle}{\sqrt{2}}
\end{aligned} \tag{6.5}$$

Die Superposition I läßt sich in das Produkt von zwei Ein-Qubitzuständen, den reinen Zustand $|0\rangle$ und die Superposition $1/\sqrt{2}(|0\rangle + |1\rangle)$, aufspalten. Dagegen läßt sich die Superposition II nicht als Produkt von zwei Ein-Qubitzuständen darstellen. Man bezeichnet die Superposition II deshalb als *verschränkt*.

Rechenoperationen können durch die Anwendung der logischen Gatter ausgeführt werden, wobei die Implementierung dieser Gatter nur wenig mit den klassischen Schaltungen gemein hat. Vielmehr werden die aus diesen Gattern resultierenden Transformationsmatrizen auf das System angewandt. Der große Vorteil liegt nun in der massiven Parallelverarbeitung, die aus der Bildung der Superpositionen resultiert.

Das Potential dieser Methode demonstriert der Deutsch-Algorithmus [Deu92], der als einer der ersten Quantenalgorithmen implementiert werden konnte. Dabei betrachtet man eine binäre Funktion f , die in Tabelle 6.1 abgebildet ist.

$f(0) = 0$	$f(1) = 0$	Funktion konstant
$f(0) = 0$	$f(1) = 1$	Funktion variabel
$f(0) = 1$	$f(1) = 0$	Funktion variabel
$f(0) = 1$	$f(1) = 1$	Funktion konstant

Tabelle 6.1: Funktionswerte der binären Funktion $f(x)$

Die Funktion $f(x)$ kann somit konstant und damit unabhängig von x sein, oder sie kann variabel und damit abhängig von x sein. Ein klassischer Computer muß zur Beantwortung der Frage die Funktion für zwei Werte von x berechnen. Der Deutsch-Algorithmus ermöglicht es hingegen einem Quantencomputer, den Charakter der Funktion in einem einzigen Rechenschritt durch Bildung einer Superposition zu bestimmen. Die Implementation dieses Algorithmus wurde von Vedral *et al.* [Ved98] und Jones [Jon00] detailliert beschrieben.

Quantengatter Zusätzlich zu den logischen Gattern, die Transformationen entsprechend ihren klassischen Vorbildern ausführen, gibt es Gatter, zu denen kein klassisches Analogon existiert. Dazu zählt das Hadamard Gatter (\hat{H}), welches einen reinen Zustand in eine Superposition überführt. Da es nur auf ein Qubit wirkt, ist die Transformationsmatrix in einer zweidimensionalen Basis mit den Elementen $|0\rangle$ und $|1\rangle$ dargestellt. Das Hadamard-Gatter ist zu sich selbst invers.

$$\hat{H} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (6.6)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}|0\rangle &= \frac{(|0\rangle + |1\rangle)}{\sqrt{2}} \\ \hat{H}|1\rangle &= \frac{(|0\rangle - |1\rangle)}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (6.7)$$

6.2 Implementation von Quantencomputern

Nach der Erarbeitung des theoretischen Konzepts richtete sich das Interesse auf die praktische Umsetzung. Da die Formulierung der Rechenoperationen bislang sehr allgemein war, existiert eine Vielzahl von Lösungsansätzen, aus denen sich bislang zwei besonders erfolgversprechende Konzepte herauskristallisiert haben, die im folgenden besprochen werden. In Anlehnung an DiVincenzo [Div97, Div00] müssen alle Ansätze fünf Anforderungen genügen:

Qubits: Das System muß präzise identifizierbare und adressierbare Qubits besitzen, deren Zustand von außen geschaltet und ausgelesen werden kann. Zur Realisierung der Verschränkung müssen mindestens zwei Qubits über eine Kopplungswechselwirkung miteinander verbunden sein. Inwieweit es erforderlich ist, daß die Qubits untereinander in einer Verschränkungswechselwirkung stehen, konnte noch nicht endgültig geklärt werden, da mit NMR-Methoden Quantenzustände erzeugt werden konnten, die nicht verschränkt sind [Jon00].

logische Gatter: Das System muß die Möglichkeit bieten, Quantengatter zu implementieren, die entsprechend den klassischen logischen Gattern nach den Gesetzen der Booleschen Algebra funktionieren (einige dieser Gatter sind in Verbindung mit ihrer Booleschen Wahrheitstabelle und ihrer Transformationsmatrix im Anhang A aufgeführt). Insbesondere NMR-Quantencomputer konnten durch fortgeschrittene Puls-techniken in der zweidimensionalen NMR auf diesem Gebiet einige Erfolge verbuchen.

Initialisierung: Damit die Rechenoperationen, die durch Anwendung der logischen Gatter bewirkt werden, zu sinnvollen Resultaten führen, müssen sich die Qubits zu Beginn in einem genau definierten Zustand befinden. Es ist somit erforderlich, eine CLEAR Operation zu implementieren. Diese Operation ist jedoch notwendigerweise irreversibel.

Skalierbarkeit: Zur Bewältigung praktischer Rechenaufgaben ist es erforderlich, die Zahl der Qubits skalieren zu können. Zur Bewältigung praktischer Rechenaufgaben sind

mindestens 50-300 Qubits erforderlich. Mit NMR-basierten Quantencomputern konnten bislang Experimente mit maximal 7 Qubits ausgeführt werden [Kni00].

Quantenfehlerkorrektur: Aufgrund der niemals völlig eliminierbaren Wechselwirkung mit der Umgebung, werden die Superpositions- und Verschränkungszustände von außen gestört. Es muß daher eine Methode entwickelt werden, dadurch auftretende Fehler zu korrigieren.

Weiterhin ist es wünschenswert, daß auch die folgenden Anforderungen erfüllt werden:

Umgebungsbedingungen: Für eine praktische Anwendung ist es von großem Vorteil, wenn das System bei Zimmertemperatur betrieben werden kann. Ionenfallen, die durch Laserkühlung in den Schwingungsgrundzustand überführt werden müssen, sind dabei für eine kommerzielle Nutzung kaum verwendbar.

Dekohärenzzeit: Die Dekohärenzzeit, nach der die Superposition zerfällt, muß deutlich länger als die 'Rechenzeit' sein.

6.2.1 Der Ionenfallen Computer

Bei diesem Ansatz geht man von einer linearen Ionenfalle aus, die wie eine Paul-Falle aufgebaut ist. Dabei werden die Ionen in einem Quadrupolfeld linear wie auf einer Perlschnur angeordnet. Sie sind nur einige Wellenlängen voneinander entfernt; dies genügt jedoch, um sie individuell mit einem Laser zu adressieren. Obwohl inzwischen Ionenfallen mit 30 Ionen realisiert wurden, konnten daraus keine Quantencomputer gebaut werden. Das Problem liegt in den mechanischen Freiheitsgraden. Obwohl die Ionen auf der Achse gehalten werden, können sie noch immer um ihre Gleichgewichtslage schwingen. Damit die einzelnen, räumlich getrennten Qubits in Superposition treten können, muß ein Kommunikations-Bus implementiert werden. Dies kann die Null-Mode des Schwingungsgrundzustands sein, die alle Ionen in gleicher Weise erfaßt und damit die Möglichkeit zur Implementation logischer Gatter schafft. Es ist deshalb notwendig die Ionen mittels Laserkühlung in den Schwingungsgrundzustand zu überführen. Bislang ist dies erst mit zwei Ionen in einer Reihe gelungen.

6.2.2 Der NMR/EPR-Computer

Bei diesem Ansatz werden die Qubits durch die Kernspin- (NMR-Computer) oder Elektronenspinzustände (EPR-Computer) realisiert. Verwendet man dabei Spin-1/2 Kerne, so kann man die Zustände $|\alpha\rangle = 0$ und $|\beta\rangle = 1$ direkt zuordnen. Die Ansätze zur Realisierung eines NMR/EPR-Computers lassen sich weiter unterteilen. Untersuchungen an Molekülen in Lösung stehen Experimente an Festkörpern gegenüber. Die Qubits können als unterschiedliche Kerne in einem Molekül in Lösung realisiert sein. Dies ist der bislang am häufigsten verwendete Ansatz. Erfolgreich eingesetzt werden konnten z.B. 2,3-dibromo-Propansäure [Mad98], 2,3-difluor-6-nitrophenol [Mah00], Malonsäure und Alanin

[Cor00]. Die verschiedenen Qubits können über ihre verschiedenen Resonanzfrequenzen identifiziert und adressiert werden. Die Lösungsmittelmoleküle isolieren die einzelnen Moleküle voneinander. Somit werden alle dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Molekülen ausgemittelt. Das ganze System ist deshalb ein großes Ensemble ununterscheidbarer Computer. Die verschiedenen logischen Gatter werden durch Radiofrequenzpulse (NMR) bzw. Mikrowellenpulse (EPR) erzeugt. Dabei wirkt ein Ein-Bit-Gatter direkt auf den betrachteten Spin, während ein Zwei-Bit-Gatter eine Wechselwirkung zwischen den beiden Qubits erfordert. Geeignet dafür ist die Spin-Spin-Kopplung (J -Kopplung) in der NMR. Es ist dabei nicht erforderlich, daß alle Kerne direkt miteinander gekoppelt sind. Es ist ausreichend, wenn jeder Kern nur mit seinen Nachbarkernen in Wechselwirkung steht. In der EPR bietet sich die Feinstrukturwechselwirkung oder die Austauschkopplung an. Die Skalierbarkeit erweist sich bei den NMR-Ansätzen mit Molekülen in Lösung noch als Problem. Sie wird dadurch begrenzt, daß bei zunehmender Größe des Moleküls die Spin-Polarisation und damit die Signalstärke deutlich abnimmt. Außerdem werden die Pulssequenzen zur Unterscheidung der sehr ähnlichen Spins immer komplexer und damit länger. Ein anderer Weg wurde von Kane vorgeschlagen [Kan98]. Sein Ansatz verbindet ein Spinsystem (^{31}P) mit der klassischen Halbleitertechnik. Dabei werden die Qubits über Gate-Elektroden mit dem äußeren Feld in Resonanz gebracht und somit individuell adressiert. Die Initialisierung der Qubits in einen reinen Grundzustand erweist sich für die NMR/EPR aufgrund des geringen Besetzungsunterschieds der beiden Zeeman-Niveaus als nicht realisierbar. Dies ist jedoch auch nicht erforderlich. Es genügt, das System in einen pseudo-reinen Grundzustand zu überführen. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, daß seine Dichtematrix diagonal ist und die Populationen aller Zustände bis auf eine Ausnahme gleich sind.

Das Auslesen der Information nach der Ausführung der Rechenoperation erfolgt bei einem NMR/EPR-Computer ganz allgemein durch die Analyse des Spektrums, wobei man einerseits das Spektrum des Kerns direkt oder aber die Multipletstruktur eines benachbarten Kerns betrachten kann.

Schwierigkeiten bei der Implementierung bereitet aber noch die Skalierbarkeit, die von mehreren Autoren auf 10-20 Qubits eingeschätzt wird, während für praktische Rechnungen 50-300 Qubits erforderlich wären. Weiterhin konnte das Problem der Quantenfehlerkorrektur für NMR/EPR-Quantencomputer noch nicht gelöst werden.

6.3 Rechenvorschriften

Aufgrund der großen Erfahrung, die man in der magnetischen Resonanz seit der Einführung der gepulsten Techniken gewinnen konnte, soll die folgende Diskussion auf NMR- und EPR-Computer beschränkt werden. Während bei einem klassischen Computer Elektronen durch die als logische Gatter angeordneten Schaltkreise laufen, bleibt das Spinsystem ortsfest, die Gatter wirken in Form von Radiofrequenz- bzw. Mikrowellenpulse auf die

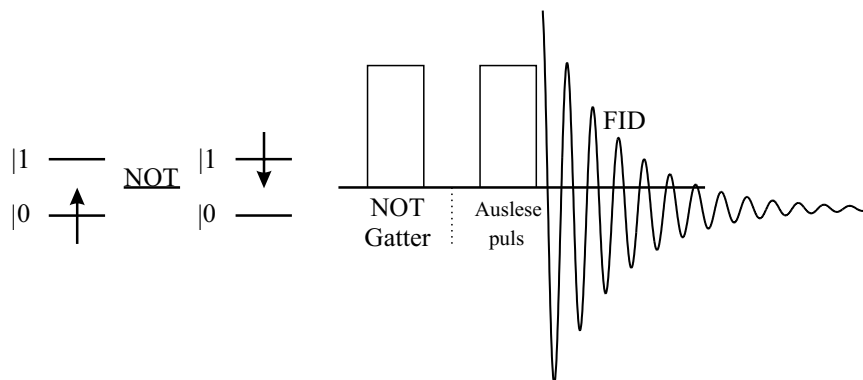


Abbildung 6.2: Implementation eines NOT-Gatters auf einem NMR-Computer. Links dargestellt ist das Energieniveauschema vor und nach der Operation. Rechts ist die Pulsfolge mit der abschliessenden Detektion des FID abgebildet.

Qubits ein. Das Auslesen der Rechenoperation erfolgt durch die Detektion des freien Induktionszerfalls (FID) und seiner anschliessenden Umwandlung in die Frequenzdomäne durch Fourier-Transformation auf einem klassischen Computer.

Ein einfaches NOT-Gatter, welches als 1-Qubit Gatter entsprechend Abbildung 6.2 den Zustand eines Spins invertiert, kann als 180°_x Rotation dargestellt und durch einen einfachen π -Puls realisiert werden. Ein anderes wichtiges Gatter ist das Hadamard-Gatter, das eine Rotation um 180° um eine Achse darstellt, die gegenüber der xz -Ebene um 45° geneigt ist. Dies lässt sich durch die Pulssequenz $45^\circ_y - 180^\circ - 45^\circ_{-y}$ erreichen, die man zu $90^\circ_y - 180^\circ_x$ bzw. $180^\circ_x - 90^\circ_{-y}$ vereinfachen kann [Jon00]. Für Rechenoperation ist das CNOT-Gatter von großer Bedeutung. Durch den Einsatz geeigneter Pulssequenzen lässt es sich direkt auf einem NMR/EPR-Computer implementieren. Die Darstellung wird jedoch wesentlich vereinfacht, wenn man das CNOT-Gatter, wie in Abbildung 6.3 gezeigt, aus einfacheren Gattern aufbaut. Dabei symbolisieren die beiden mit ' \hat{H} ' markierten Boxen Hadamard-Gatter. Das mittlere Gatter, dargestellt durch die vertikale Linie und die beiden Kreise, symbolisiert ein 2-Qubit π -Phasen-Shift-Gatter. Es erzeugt die folgende Transformation:

$$|11\rangle \xrightarrow{\pi} -|11\rangle \quad - \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (6.8)$$

Da dieses Gatter auf 2 Qubits wirkt, ist seine Transformationsmatrix in Gleichung 6.8 in einer vierdimensionalen Basis dargestellt.

Die obere Linie in Abb. 6.3 symbolisiert wieder das Control-Bit und die untere das Target-Bit. Befindet sich das Control-Bit im Zustand $|0\rangle$ und das Target-Bit im Zustand $|0\rangle$, so wird das Target-Bit durch das Hadamard-Gatter in die Superposition $1/\sqrt{2}(|0\rangle + |1\rangle)$

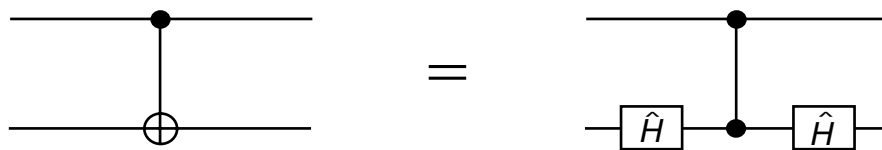


Abbildung 6.3: Implementation eines CNOT-Gatters auf einem NMR-Computer.

überführt. Das π -Phasen-Shift-Gatter verändert diesen Zustand nicht, und das zweite Hadamard-Gatter wandelt die Superposition wieder in den reinen Zustand $|0\rangle$. Betrachtet man nun einen Fall, bei dem sich das Control-Bit im Zustand $|1\rangle$ und das Target-Bit im Zustand $|0\rangle$ befindet, so wandelt das Hadamard-Gatter das Target-Bit wieder in die Superposition $1/\sqrt{2}(|0\rangle + |1\rangle)$. Da nun der Zustand $|1\rangle|1\rangle$ im System realisiert ist, kann das π -Phasen-Shift-Gatter die Transformation entsprechend Gleichung 6.8 ausführen. Das Target-Bit befindet sich nun in der Superposition $1/\sqrt{2}(|0\rangle - |1\rangle)$, die entsprechend Gleichung 6.7 durch das zweite Hadamard-Gatter in den reinen Zustand $|1\rangle$ transformiert wird. Damit wurde das Target-Bit invertiert. Die übrigen Möglichkeiten lassen sich entsprechend der Booleschen Wahrheitstabelle in Anhang A auf Seite 133 konstruieren.

Die Transformationsmatrix für das π -Phasen-Shift-Gatter in Gleichung 6.8 lässt sich jedoch nicht durch einen einfachen NMR-Puls auf das Spinsystem anwenden. Das π -Phasen-Shift-Gatter lässt sich durch die folgende Pulsfolge implementieren [Jon00].

$$\frac{1}{4J} - 180_x - \frac{1}{4J} - 90_x - 90_y - 90_x \quad (6.9)$$

Dabei werden alle Pulse auf beide Spins angewandt. Neben den Pulsen enthält die Sequenz Evolutionsphasen ($\tau = 1/4J$) in denen sich das Spinsystem unter seinem Spin-Hamiltonoperator entwickelt.

Die Pulssequenz der CNOT-Operation besteht in der Anwendung eines Hadamard-Gatters auf das Target-Bit. Anschließend folgt das π -Phasen-Shift-Gatter, das auf beide Spins wirkt und schließlich das zweite Hadamard-Gatter, das wieder nur auf den zweiten Spin angewandt wird. Anstelle der in Abbildung 6.3 gezeigten Hadamard-Gatter, verwendet man in der Praxis pseudo-Hadamard-Gatter (90_y) und inverse pseudo-Hadamard-Gatter (90_{-y}), da sie einfacher zu implementieren sind als echte Hadamard-Gatter ($180_x - 90_y$).

6.4 Der N@C₆₀-N@C₆₀-Computer

6.4.1 Das N@C₆₀-N@C₆₀

Die Synthese des beidseitig dotierten Dimers sollte analog der Synthese des einseitig dotierten Dimers möglich sein, die in Abschnitt 5.3 besprochen wurde. Sie stellt jedoch apparativ eine große Herausforderung dar, weil man auf die Verwendung hochangereicherten Aus-

gangsmaterials angewiesen ist, das sowohl in Qualität wie auch absoluter Substanzmenge gegenwärtig nicht zur Verfügung steht.

Die Wahrscheinlichkeiten, ungefüllte, einseitig oder beidseitig dotierte Dimere zu erzeugen, lassen sich allgemein nach der Binomialverteilung (Gl. 6.10) berechnen.

$$P = \binom{n}{k} p^k q^{n-k} \quad q = 1 - p, \quad (k = 0, 1 \dots n) \quad (6.10)$$

Dabei gibt p die Wahrscheinlichkeit an mit der die endohedralen Fullerene in der Mischung vorliegen. Der Parameter n ist für ein Dimer gleich zwei, k bezeichnet, ob die Wahrscheinlichkeit für ein ungefülltes ($k = 0$), ein einseitig dotiertes ($k = 1$) oder ein beidseitig dotiertes ($k = 2$) Dimer berechnet wird. Für das beidseitig dotierte Dimer ergibt sich die Wahrscheinlichkeit damit direkt aus dem Quadrat der Anreicherung des Materials. Setzt man N@C₆₀/C₆₀ mit einer Anreicherung von 10^{-4} ein, beträgt die Wahrscheinlichkeit für ein N@C₆₀-N@C₆₀ somit nur 10^{-8} . Es wird also erforderlich sein, mit hochangereichertem Material mit einem N@C₆₀ Anteil $> 10^{-2}$ zu arbeiten. Anreicherungen dieser Größenordnung sind möglich. Die Ergebnisse der Anreicherung mittels HPLC werden in Kapitel 7 vorgestellt.

6.4.2 Die Simulation eines N@C₆₀-N@C₆₀ EPR Spektrums

Nachdem im vorigen Abschnitt die Grundlagen des *quantum computing* diskutiert wurden, wird im folgenden das N@C₆₀-N@C₆₀-Molekül als Modellsystem vorgestellt. Die Qubits werden hier durch die Elektronenspins repräsentiert. Für dieses System ist jedoch nicht der einfache Fall von $|0\rangle = |+1/2\rangle$, $|1\rangle = |-1/2\rangle$ realisiert. Der Elektronenspin eines Stickstoffatoms im elektronischen Grundzustand ($^4S_{3/2}$) verfügt über 4 Einstellungsmöglichkeiten ($m_S = \pm 3/2, \pm 1/2$) relativ zum äußeren Feld. Berücksichtigt man beide Stickstoffatome ($|m_{S1}, m_{S2}\rangle$) führt dies zu einem 16-dimensionalen elektronischen Spinsystem. Somit verfügt es über 4 Qubits. Außerdem besitzt der ^{14}N -Kern einen Kernspin von $I = 1$, der damit drei Einstellungsmöglichkeiten zum äußeren Feld $m_I = -1, 0, 1$ hat. Lässt man keine Übergänge zwischen den verschiedenen Kernzuständen zu, hat man drei nebeneinander vorliegende rein elektronische Spinsysteme. Für diesen vereinfachten Fall soll zunächst ein EPR-Spektrum berechnet werden. Anschließend soll die Hyperfeinwechselwirkung in die Betrachtung aufgenommen werden. Dies erhöht die Dimension des Spinsystems auf 144. Dies kann man nicht als Qubits angeben, da die Dimension des Kernspinraums nicht in einer binären Basis vorliegt. Die Implementation der logischen Gatter kann analog zum NMR-Quantencomputer durch Einstrahlen einer Mikrowellenpulssequenz erfolgen. Auch die CLEAR-Operation zur Präparation eines definierten Ausgangszustands wird über eine noch zu entwickelnde Pulssequenz realisiert. Dasselbe gilt für die Implementation der Quantenfehlerkorrektur, die an dieser Stelle nicht detailliert besprochen werden soll. Die Skalierbarkeit, die sich bislang bei allen Ansätzen als problematisch erwiesen hat, begrenzt auch den N@C₆₀-N@C₆₀-Computer. Neben diesen von DiVincenzo [Div00] geforderten Ei-

enschaften, kann man für das N@C₆₀-N@C₆₀-System lange Dekohärenzzeiten erwarten, da die Stickstoffatome fast vollständig von ihrer Umgebung isoliert sind. Außerdem kann man aufgrund der Erfahrungen mit dem einseitig dotierten Dimer erwarten, daß das System bei Zimmertemperatur stabil ist.

Das System stellt mit zwei Stickstoffatomen ein gekoppeltes Biradikal dar. Zur Berechnung des zu erwartenden EPR-Spektrums stellt man zunächst einen allgemeinen Hamiltonoperator auf, der alle auftretenden Wechselwirkungen berücksichtigt und vereinfacht diesen dann schrittweise. Zusätzlich zur Nullfeldaufspaltung zwischen den einzelnen Zentren, die durch den Kopplungstensor \mathbf{D} symbolisiert wird, muß eine Nullfeldaufspaltung der Teilsysteme eingeführt werden, die durch den Kopplungstensor \mathbf{T}_ϵ dargestellt wird. Sie beschreibt die Nullfeldaufspaltung am jeweiligen Zentrum. Die Summation (ϵ, α) wird dabei über die Zentren (hier Stickstoffatome) ausgeführt. Der Parameter N gibt dabei die Gesamtzahl der Zentren an.

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \sum_{\epsilon}^N \beta_{\epsilon} \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{\epsilon} + \hat{\mathbf{S}}_{\epsilon} \cdot \mathbf{T}_{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{\epsilon} + \frac{1}{N!} \sum_{\epsilon' \neq \epsilon}^N \left[\hat{\mathbf{S}}_{\epsilon}^T \cdot \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{\epsilon'} + \hat{\mathbf{S}}_{\epsilon}^T \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{\epsilon'} \right] + \\ & + \sum_{\alpha}^N \left[\hat{\mathbf{S}}_{\epsilon}^T \cdot \mathbf{A}_{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{I}}_{\alpha} \right] - \beta_n \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{g}_n \cdot \hat{\mathbf{I}}_{\epsilon} + \hat{\mathbf{I}}_{\epsilon}^T \cdot \mathbf{Q} \cdot \hat{\mathbf{I}}_{\epsilon} \end{aligned} \quad (6.11)$$

Der elektronische Spinraum Beschränkt man die Betrachtung für ein System aus zwei Stickstoffatomen ($S_1 = S_2 = 3/2$) und ($I_1 = I_2 = 1$) zunächst auf die rein elektronischen Terme, so schließt man alle Terme aus, die den Kernspin I enthalten. Legt man ein starkes äußeres Feld ($\mathbf{B} = \{0, 0, B_0\}$) an, erfolgt die Quantisierung entlang der z -Achse. Nimmt man einen isotropen, in beiden Teilsystemen gleichen g -Faktor an, so erhält man:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \beta_e g_e B_0 (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) + \\ & + [\hat{S}_{1x} \hat{S}_{1y} \hat{S}_{1z}] \begin{bmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{yx} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{zx} & T_{zy} & T_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{S}_{1x} \\ \hat{S}_{1y} \\ \hat{S}_{1z} \end{bmatrix} + [\hat{S}_{2x} \hat{S}_{2y} \hat{S}_{2z}] \begin{bmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{yx} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{zx} & T_{zy} & T_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{S}_{2x} \\ \hat{S}_{2y} \\ \hat{S}_{2z} \end{bmatrix} + \\ & + \frac{1}{2} \left([\hat{S}_{1x} \hat{S}_{1y} \hat{S}_{1z}] \begin{bmatrix} J_{xx} & J_{xy} & J_{xz} \\ J_{yx} & J_{yy} & J_{yz} \\ J_{zx} & J_{zy} & J_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{S}_{2x} \\ \hat{S}_{2y} \\ \hat{S}_{2z} \end{bmatrix} + [\hat{S}_{2x} \hat{S}_{2y} \hat{S}_{2z}] \begin{bmatrix} J_{xx} & J_{xy} & J_{xz} \\ J_{yx} & J_{yy} & J_{yz} \\ J_{zx} & J_{zy} & J_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{S}_{1x} \\ \hat{S}_{1y} \\ \hat{S}_{1z} \end{bmatrix} \right) + \\ & + \frac{1}{2} \left([\hat{S}_{1x} \hat{S}_{1y} \hat{S}_{1z}] \begin{bmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{S}_{2x} \\ \hat{S}_{2y} \\ \hat{S}_{2z} \end{bmatrix} + [\hat{S}_{2x} \hat{S}_{2y} \hat{S}_{2z}] \begin{bmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{S}_{1x} \\ \hat{S}_{1y} \\ \hat{S}_{1z} \end{bmatrix} \right) \end{aligned} \quad (6.12)$$

Da zunächst die Auswirkung der Kopplung beider Zentren untersucht werden soll, wird die Nullfeldaufspaltung der beiden Teilsysteme vernachlässigt. Dies muß jedoch nicht bedeuten, daß \mathbf{T}_ϵ klein gegen \mathbf{D} ist. Eine Abschätzung eines Werts für D_{zz} wird am Ende dieses Abschnitts gegeben. Nimmt nun weiterhin an, daß die Austauschkopplung (J_0) isotrop ist und die Kommutatoren $[\hat{S}_{1x}, \hat{S}_{2x}] = [\hat{S}_{1y}, \hat{S}_{2y}] = [\hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}] = 0$ verschwinden, erhält man:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \beta_e g_e B_0 (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) + J_0 (\hat{S}_{1x} \hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y} \hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z}) + \\ & + \frac{1}{2} \left([\hat{S}_{1x} \hat{S}_{1y} \hat{S}_{1z}] \begin{bmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{S}_{2x} \\ \hat{S}_{2y} \\ \hat{S}_{2z} \end{bmatrix} + \right. \\ & \left. + [\hat{S}_{2x} \hat{S}_{2y} \hat{S}_{2z}] \begin{bmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{S}_{1x} \\ \hat{S}_{1y} \\ \hat{S}_{1z} \end{bmatrix} \right) \end{aligned} \quad (6.13)$$

Der Nullfeldaufspaltungstensor \mathbf{D} ist symmetrisch ($D_{\alpha\beta} = D_{\beta\alpha}$). Führt man zur Beschreibung der Nichtdiagonalelemente noch Shift-Operatoren ein, deren Eigenschaften in Abschnitt B auf Seite 135 beschrieben sind, gelangt man zu:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \beta_e g_e B_0 (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) + J_0 \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} + \frac{1}{2} J_0 (\hat{S}_{1+} \hat{S}_{2-} + \hat{S}_{2+} \hat{S}_{1-}) + \\ & + \sqrt{\frac{3}{2}} D_{zz} \frac{1}{\sqrt{6}} (3 \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} - \hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2) + \frac{1}{2} [D_{xz} + i D_{yz}] (\hat{S}_{1z} \hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-} \hat{S}_{2z}) + \\ & + \frac{1}{2} [D_{xz} - i D_{yz}] (\hat{S}_{1z} \hat{S}_{2+} + \hat{S}_{1+} \hat{S}_{2z}) + \frac{1}{4} [D_{xx} - D_{yy} + i 2 D_{xy}] \cdot \hat{S}_{1-} \hat{S}_{2-} + \\ & + \frac{1}{4} [D_{xx} - D_{yy} - i 2 D_{xy}] \hat{S}_{1+} \hat{S}_{2+} \end{aligned} \quad (6.14)$$

Die Betrachtung kann auf säkulare Terme beschränkt werden, da diese Zustände gleicher Energie verknüpfen, aber nicht notwendigerweise diagonal sind.

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \beta_e g_e B_0 (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) + J_0 \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} + \frac{1}{2} J_0 (\hat{S}_{1+} \hat{S}_{2-} + \hat{S}_{2+} \hat{S}_{1-}) + \\ & + \frac{1}{2} D_{zz} (3 \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} - \hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2) \end{aligned} \quad (6.15)$$

Der Hamiltonoperator aus Gleichung 6.15 läßt sich nun in der Basis $|m_{S_1}, m_{S_2}\rangle$ als Matrix darstellen. Diese Matrix ist auf Seite 67 abgebildet. Zur Vereinfachung sind Hyperfeinbeiträge bislang nicht berücksichtigt.

$ m_{S_1}\rangle m_{S_2}\rangle$	$\frac{3}{2}, \frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}, \frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}$
$\frac{3}{2}, \frac{3}{2}$	$3\omega + \frac{9}{4}\mathcal{L}$															
$\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$		$2\omega + \frac{3}{4}\mathcal{L}$			$3\mathcal{G}$											
$\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}$			$\omega - \frac{3}{4}\mathcal{L}$			$2\sqrt{3}\mathcal{G}$										
$\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}$				$-\frac{9}{4}\mathcal{L}$			$3\mathcal{G}$									
$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$		$3\mathcal{G}$			$2\omega + \frac{3}{4}\mathcal{L}$											
$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			$2\sqrt{3}\mathcal{G}$			$\omega + \frac{1}{4}\mathcal{L}$		$2\sqrt{3}\mathcal{G}$								
$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$				$3\mathcal{G}$			$-\frac{1}{4}\mathcal{L}$		$4\mathcal{G}$							
$\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$							$-\omega - \frac{3}{4}\mathcal{L}$			$2\sqrt{3}\mathcal{G}$						
$-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$						$2\sqrt{3}\mathcal{G}$		$\omega - \frac{3}{4}\mathcal{L}$								
$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$							$4\mathcal{G}$		$-\frac{1}{4}\mathcal{L}$				$3\mathcal{G}$			
$-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$								$2\sqrt{3}\mathcal{G}$		$-\omega + \frac{1}{4}\mathcal{L}$				$2\sqrt{3}\mathcal{G}$		
$-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$											$-2\omega + \frac{3}{4}\mathcal{L}$				$3\mathcal{G}$	
$-\frac{3}{2}, \frac{3}{2}$												$3\mathcal{G}$		$-\frac{9}{4}\mathcal{L}$		
$-\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$													$2\sqrt{3}\mathcal{G}$		$-\omega - \frac{3}{4}\mathcal{L}$	
$-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}$														$3\mathcal{G}$		$-2\omega + \frac{3}{4}\mathcal{L}$
$-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}$																$-3\omega + \frac{9}{4}\mathcal{L}$
	$\mathcal{L} = J_0 + D_{zz}$															
	$\mathcal{G} = \frac{1}{2}J_0 - \frac{1}{4}D_{zz}$															

Matrixdarstellung des elektronischen Spin-Hamiltonoperators in der Basis der Eigenzustände

Mit dem Computerprogramm *Maple* wurden aus dieser Matrix die Eigenwerte und Eigenvektoren berechnet. Sie sind im Anhang C auf Seite 136 tabelliert. Bei der Erstellung eines Energieniveauschemas kann man die Eigenwerte, wie Abbildung 6.4 zeigt, nach ihrem elektronischen Gesamtspin zu Multipletts zusammenfassen.

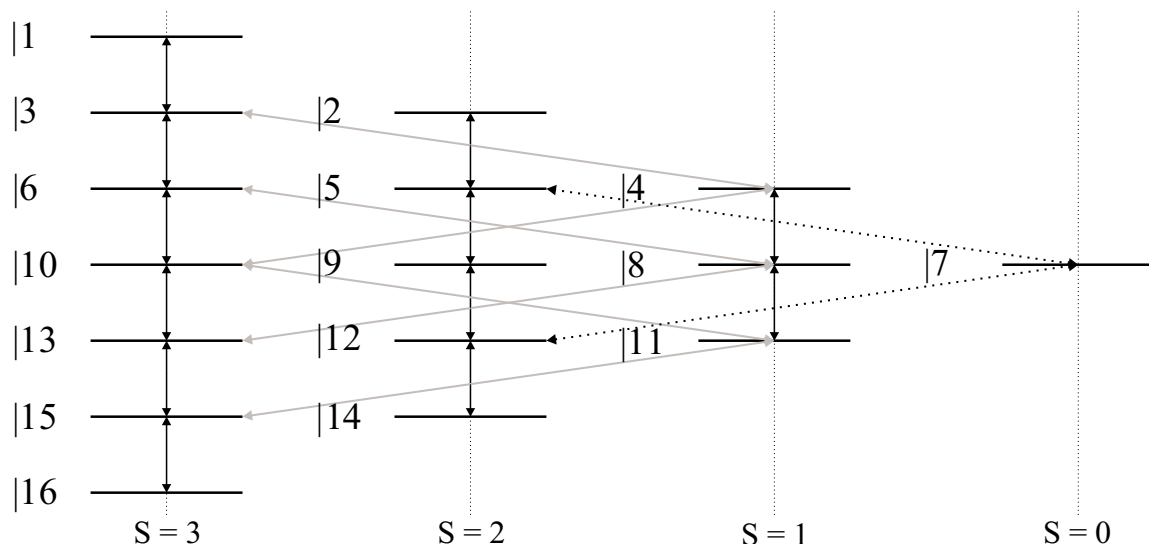


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung des elektronischen Energieniveauschemas von $N@C_{60}$ - $N@C_{60}$. Erlaubte Übergänge innerhalb eines Gesamtspinmultipletts sind als vertikale Pfeile, erlaubte Übergänge zwischen unterschiedlichen Gesamtspinmultipletts als diagonale Pfeile eingetragen. Dabei verbinden graue Pfeile Niveaus gerader Parität des Permutationsoperators und gestrichelte Pfeile Niveaus ungerader Parität.

Die Energieeigenwerte lassen sich nun Gesamtspinmultipletts zuordnen. Dazu analysiert man das Gewicht der Basisfunktionen zu den einzelnen Eigenvektoren. Zwischen diesen Energieniveaus können Übergänge stattfinden, die dann im EPR-Spektrum detektiert werden. Die Kernsublevels wurden in der bisherigen Betrachtung nicht berücksichtigt und sind deshalb auch nicht in Abbildung 6.4 eingezeichnet. In jedem Fall erlaubt sind Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus innerhalb eines der elektronischen Gesamtspinmultipletts. Welche Übergänge zwischen den Multipletts möglich sind, wird die folgende Diskussion zeigen. Da die Eigenwerte und Eigenvektoren analytisch berechnet wurden, sind sie Funktionen der Parameter J_0 und D_{zz} , die die isotrope Austauschkopplung und die z -Komponente des Nullfeldaufspaltungstensors darstellen. Will man die Übergangsenergien und damit die Position der Linien im Spektrum berechnen, empfiehlt es sich zunächst, zwei Grenzfälle ($J_0 = 0$ oder $D_{zz} = 0$) betrachten. In den Tabellen 6.2 und 6.3 sind die Übergangsenergien für die beiden Fälle $D_{zz} = 0$ und $J_0 = 0$ zusammengestellt.

Betrachtet man zunächst den Fall $D_{zz} = 0$, erkennt man daß die Übergangsenergie aller Übergänge gleich ist (ω_e). Folglich tritt im EPR-Spektrum nur eine Linie auf. Die Austauschkopplung J_0 ist somit spektroskopisch nicht beobachtbar. Dieses Phänomen

Übergang	E''	E'	$\Delta\omega$
$S = 3$ Multiplett			
$ 1\rangle \rightarrow 3\rangle$	$\left(3\omega_e + \frac{9}{4}J_0\right)$	$\rightarrow \left(2\omega_e + \frac{9}{4}J_0\right)$	ω_e
$ 3\rangle \rightarrow 6\rangle$	$\left(2\omega_e + \frac{9}{4}J_0\right)$	$\rightarrow \left(\omega_e - \frac{1}{4}J_0 + \frac{5}{2}J_0\right)$	ω_e
$ 6\rangle \rightarrow 10\rangle$	$\left(\omega_e - \frac{1}{4}J_0 + \frac{5}{2}J_0\right)$	$\rightarrow \left(-\frac{1}{4}J_0 + \frac{5}{2}J_0\right)$	ω_e
$S = 2$ Multiplett			
$ 2\rangle \rightarrow 5\rangle$	$\left(2\omega_e - \frac{3}{4}J_0\right)$	$\rightarrow \left(\omega_e - \frac{3}{4}J_0\right)$	ω_e
$ 5\rangle \rightarrow 9\rangle$	$\left(\omega_e - \frac{3}{4}J_0\right)$	$\rightarrow \left(-\frac{9}{4}J_0 + 2 \cdot \frac{3}{4}J_0\right)$	ω_e
$S = 1$ Multiplett			
$ 4\rangle \rightarrow 8\rangle$	$\left(\omega_e - \frac{1}{4}J_0 - \frac{5}{2}J_0\right)$	$\rightarrow \left(-\frac{1}{4}J_0 - \frac{10}{4}J_0\right)$	ω_e

Tabelle 6.2: Erlaubte Übergänge innerhalb der Gesamtspinmultipletts für den Fall $D_{zz} = 0$. Die Bezeichnung der Zustände entspricht Abbildung 6.4. Die Energieeigenwerte E'' und E' wurden der Tabelle C auf Seite 136 entnommen.

Übergang	E''	E'	$\Delta\omega$
$S = 3$ Multiplett			
$ 1\rangle \rightarrow 3\rangle$	$\left(3\omega_e + \frac{9}{4}D_{zz}\right)$	$\rightarrow 2\omega_e$	$\omega_e + 2.25D_{zz}$
$ 3\rangle \rightarrow 6\rangle$	$2\omega_e$	$\rightarrow \left(\omega_e - \frac{1}{4}D_{zz} + \frac{\sqrt{7}}{2}D_{zz}\right)$	$\omega_e - 1.07D_{zz}$
$ 6\rangle \rightarrow 10\rangle$	$\left(\omega_e - \frac{1}{4}D_{zz} + \frac{\sqrt{7}}{2}D_{zz}\right)$	$\rightarrow \left(-\frac{7}{4}D_{zz} + \frac{\sqrt{13}}{4}D_{zz}\right)$	$\omega_e + 1.92D_{zz}$
$S = 2$ Multiplett			
$ 2\rangle \rightarrow 5\rangle$	$\left(2\omega_e + \frac{3}{2}D_{zz}\right)$	$\rightarrow \left(\omega_e - \frac{3}{4}D_{zz}\right)$	$\omega_e + 2.25D_{zz}$
$ 5\rangle \rightarrow 9\rangle$	$\left(\omega_e - \frac{3}{4}D_{zz}\right)$	$\rightarrow \left(-\frac{3}{4}D_{zz} + \frac{3\sqrt{5}}{4}D_{zz}\right)$	$\omega_e - 1.68D_{zz}$
$S = 1$ Multiplett			
$ 4\rangle \rightarrow 8\rangle$	$\left(\omega_e - \frac{1}{4}D_{zz} - \frac{\sqrt{7}}{2}D_{zz}\right)$	$\rightarrow \left(-\frac{7}{4}D_{zz} - \frac{\sqrt{13}}{4}D_{zz}\right)$	$\omega_e + 1.07D_{zz}$

Tabelle 6.3: Erlaubte Übergänge innerhalb der Gesamtspinmultipletts für den Fall $J_0 = 0$. Die Bezeichnung der Zustände entspricht Abbildung 6.4. Die Energieeigenwerte E'' und E' wurden der Tabelle C auf Seite 136 entnommen.

ist aus der NMR-Spektroskopie unter dem Begriff der chemischen Äquivalenz bekannt. Das NMR-Spektrum des Benzols besteht z.B. ebenfalls nur aus einer Linie, obwohl die 6 Protonen miteinander austauschgekoppelt sind. Man bezeichnet die Protonen deshalb als chemisch äquivalent. Aus diesem Grund wird die Austauschkopplung in der folgenden Betrachtung nicht mehr berücksichtigt.

Im Fall verschwindender Austauschkopplung ($J_0 = 0$) errechnet man 12 Übergänge innerhalb der einzelnen Multipletts. Da diese Übergänge jeweils zweifach entartet sind, sollte man im Spektrum 6 Linien erwarten (vgl. Tabelle 6.3). Diese Erwartung läßt sich

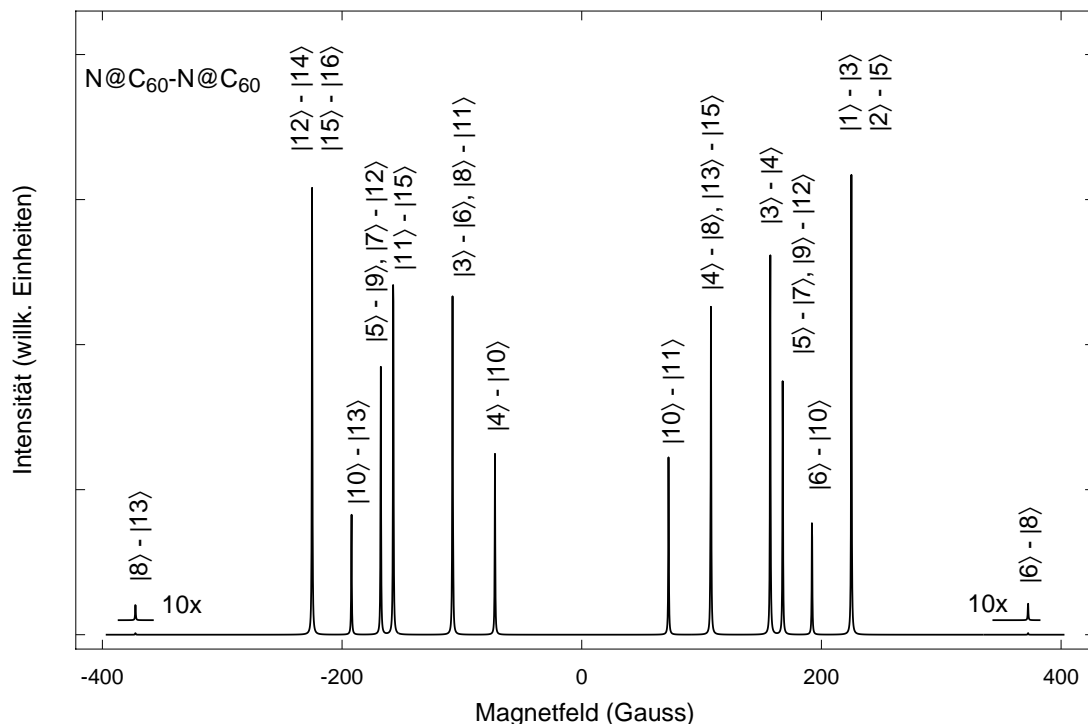


Abbildung 6.5: Simulation des EPR-Spektrums von N@C₆₀-N@C₆₀ mit $D_{zz} = 100$ Gauss. Der Nullpunkt der Magnetfeldachse wurde dabei in das Zentrum des Spektrums gelegt, um die Zuordnung der Linien zu den Übergängen im Energieniveauschema in Tabelle 6.3 zu ermöglichen.

nun durch Simulation der EPR-Spektren überprüfen. Die Simulationen wurden mit dem Computerprogramm *EPR-NMR* von John A. Weil *et al.* [Wei93] auf einer Sun-kompatiblen Workstation (U1/170E) gerechnet. Abbildung 6.5 zeigt eine Simulation, bei der nur der elektronische Spinraum berücksichtigt wurde. Der Parameter D_{zz} wurde mit 100 Gauss angenommen und die Mitte des Spektrums auf Null zentriert, um eine leichte Zuordnung der Linien zu den in Tabelle 6.3 angegebenen Übergangsenergien zu ermöglichen.

Das simulierte Spektrum besteht aus 14 Linien. Die äußersten Linien sind um den Faktor 10 verstärkt dargestellt, da sie in der Abbildung sonst nicht zu erkennen sind. Das Spektrum enthält mehr als die erwarteten 6 Linien. Dies macht deutlich, daß auch Übergänge zwischen den Multipletts erlaubt sein müssen. Diese erlaubten Übergänge sind auch bereits in Abbildung 6.4 eingezeichnet. Man bezeichnet Systeme, bei denen auch Übergänge zwischen den Multipletts erlaubt sind, als *Biradikale*.

Jedoch sind nicht alle Übergänge, die der Auswahlregel $\Delta m_S = \pm 1$ folgen und damit im Energieniveauschema zu benachbarten Niveaus gehören, auch erlaubte Übergänge. Neben dieser Auswahlregel muß ein erlaubter Übergang zwei Niveaus gleicher Permutationssymmetrie verbinden. Die Gesamtwellenfunktion findet man durch Linearkombination

der Mikrozustände. Dabei ist zu beachten, ob die Gesamtwellenfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der Koordinaten der Elektronen (1) und (2) sein muss. Elektronen sind Fermionen. Für Fermionen gilt, daß die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der Koordinaten der Elektronen (1) und (2) sein muß. Da die Spinwellenfunktion eines $S = 0$ und $S = 2$ Zustandes symmetrisch ist, muß die Ortsfunktion antisymmetrisch sein. Aus diesem Grund muß der Permutationsoperator für die Zustände mit $S = 0$ und $S = 2$ ungerade und für die Zustände $S = 1$ und $S = 3$ gerade sein.

Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Tabelle 6.4.2 zusammengestellt und in das Energieniveauschema von Abbildung 6.4 eingetragen. Übergänge sind nur zwischen Niveaus gleicher Parität des Permutationsoperators \hat{P}_{12} erlaubt. Dies sind die Übergänge innerhalb der einzelnen Multipletts und zwischen $S = 3$ und $S = 1$ (Abb. 6.4: graue Pfeile) bzw. $S = 2$ und $S = 0$ (Abb. 6.4: gestrichelte Pfeile).

Zustand	S	m_S	\hat{P}_{12}	Eigenvektoren
$ 1\rangle$	3	3	+	$ \frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle$
$ 2\rangle$	3	2	+	$ \frac{3}{2}\frac{1}{2}\rangle + \frac{1}{2}\frac{3}{2}\rangle$
$ 3\rangle$	2	2	−	$ \frac{3}{2}\frac{1}{2}\rangle - \frac{1}{2}\frac{3}{2}\rangle$
$ 4\rangle$	2	1	−	$ \frac{3}{2}-\frac{1}{2}\rangle - -\frac{1}{2}\frac{3}{2}\rangle$
$ 5\rangle$	3	1	+	$ \frac{3}{2}-\frac{1}{2}\rangle + c^{(1)} \frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle + -\frac{1}{2}\frac{3}{2}\rangle$
$ 6\rangle$	1	1	+	$ \frac{3}{2}-\frac{1}{2}\rangle + c^{(2)} \frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle + -\frac{1}{2}\frac{3}{2}\rangle$
$ 7\rangle$	3	0	+	$c^{(3)} \frac{3}{2}-\frac{3}{2}\rangle + \frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle + -\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle + c^{(3)} -\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle$
$ 8\rangle$	1	0	+	$c^{(5)} \frac{3}{2}-\frac{3}{2}\rangle + \frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle + -\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle + c^{(5)} -\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle$
$ 9\rangle$	2	0	−	$ \frac{3}{2}-\frac{3}{2}\rangle + c^{(4)} \frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle + c^{(4)} -\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle + -\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle$
$ 10\rangle$	0	0	−	$ \frac{3}{2}-\frac{3}{2}\rangle + c^{(6)} \frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle + c^{(6)} -\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle + -\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle$

Tabelle 6.4: Zusammenstellung der Eigenzustände, Eigenvektoren und Permutationsoperatoren \hat{P}_{12} . Die Parität des Permutationsoperators bestimmt, welche Übergänge im EPR-Spektrum erlaubt sind. Die Koeffizienten $c^{(1)} - c^{(6)}$ der Eigenvektoren sind in Anhang C detailliert aufgelistet.

Zur Simulation eines realistischen EPR-Spektrums benötigt man nun noch einen Zahlenwert für D_{zz} . Die dipolare Kopplung zweier Spins ist orientierungsabhängig und läßt sich nach der Formel 6.16 berechnen.

$$D_{zz} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_e^2 \hbar}{r_{1,2}^3} (1 - 3 \cos \theta) = 52 \text{ MHz} \quad (6.16)$$

In dieser Formel bezeichnet γ_e das gyromagnetische Verhältnis eines freien Elektrons und θ symbolisiert den Winkel zwischen dem äußeren Feld und der Hauptachse des Kristallits. Bei einem Abstand $r_{1,2}$ von 1 nm ergibt sich damit ein Wert für D_{zz} von 52 MHz. Simuliert man mit diesem Wert und einem isotropen g -Wert des freien Elektrons von 2.00232

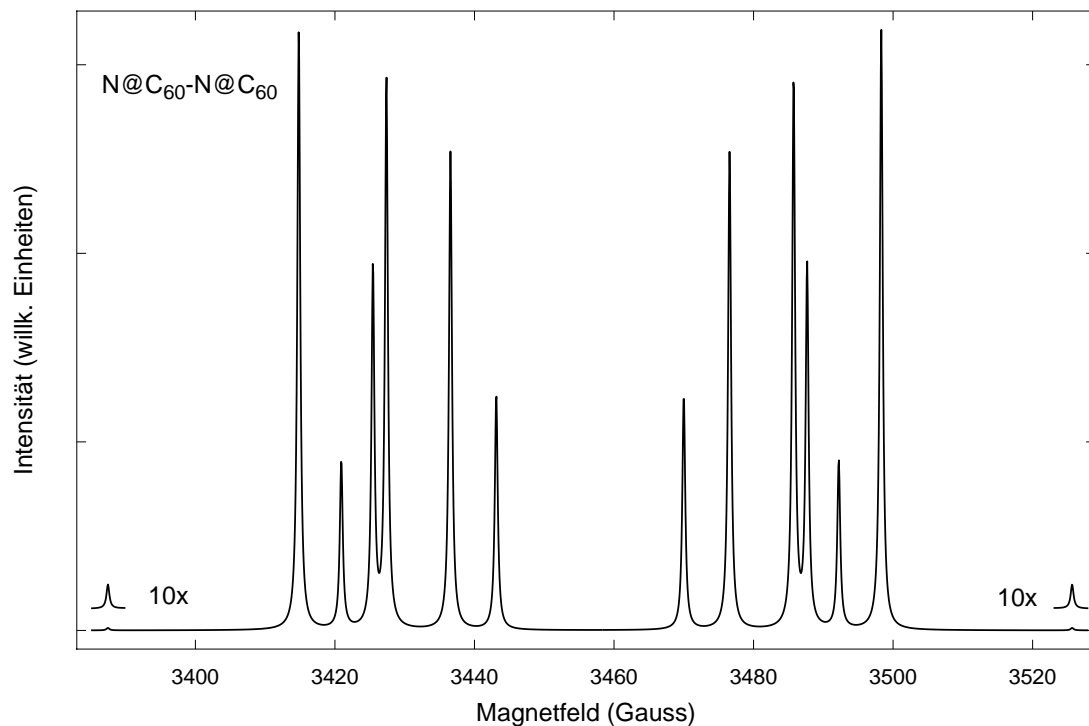


Abbildung 6.6: Simulation des EPR-Spektrums von $N@C_{60}$ - $N@C_{60}$ mit $D_{zz} = 52$ MHz eines orientierten Kristalls $B \parallel z$ unter ausschließlicher Berücksichtigung elektronischer Anteile.

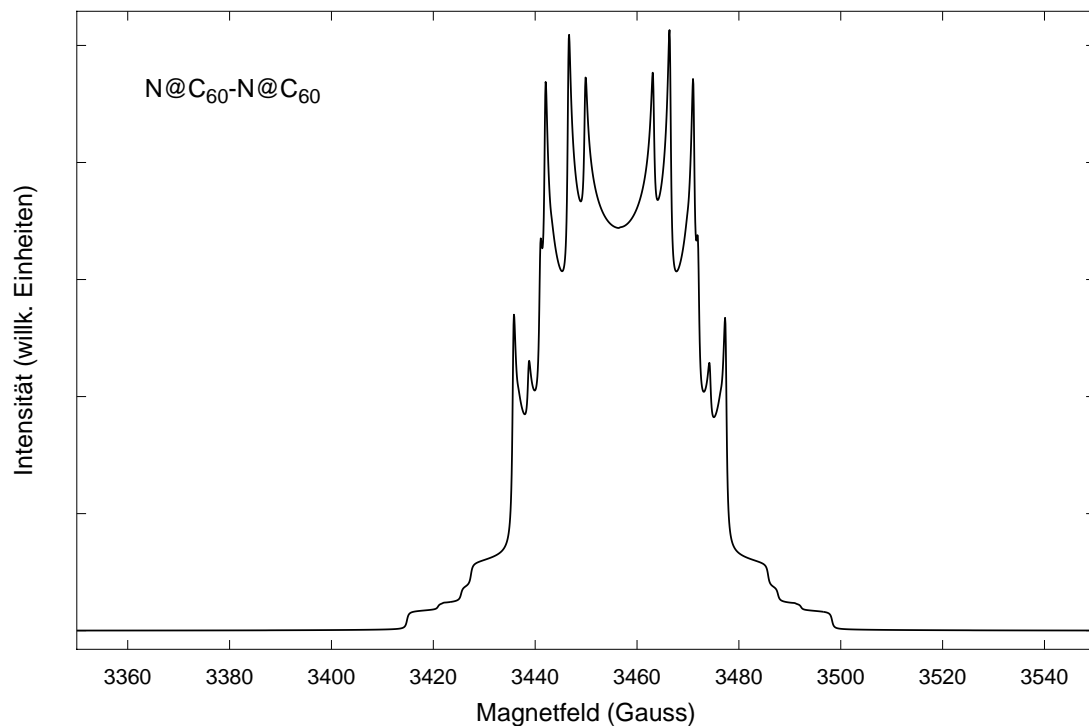


Abbildung 6.7: Simulation eines Pulver EPR-Spektrums von $N@C_{60}$ - $N@C_{60}$ mit $D_{zz} = 52$ MHz unter ausschließlicher Berücksichtigung elektronischer Anteile.

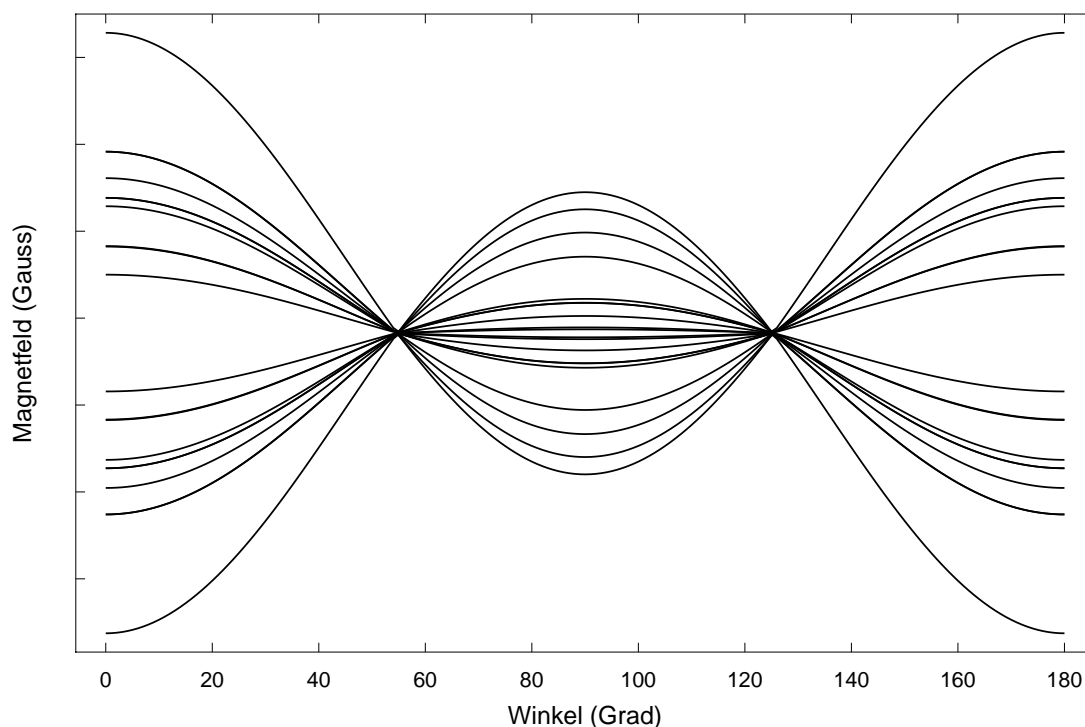


Abbildung 6.8: Darstellung des Verlaufs der EPR-Linien von $N@C_{60}$ - $N@C_{60}$ in Abhängigkeit vom Drehwinkel zwischen der Hauptachse des Kristallits und dem äußeren Feld.

erhält man das in Abbildung 6.6 gezeigte Spektrum. Es wurden dabei nur elektronische Beiträge berücksichtigt. Das Spektrum wurde für eine Orientierung eines Einkristalls mit einem Magnetfeld entlang der z -Achse berechnet. Das Spektrum zeigt ein symmetrisches Linienmuster von 14 Linien. Auffallend dabei sind die sehr intensitätsschwachen äußeren Linien, die aus den Übergängen $|6\rangle \rightarrow |8\rangle$ bzw. $|8\rangle \rightarrow |13\rangle$ folgen. Sie sind in der Abbildung um den Faktor 10 verstärkt dargestellt. Will man ein Pulverspektrum berechnen, so muß bei der Simulation über alle möglichen Orientierungen gemittelt werden. Dadurch sieht das Spektrum (siehe Abbildung 6.7) wesentlich komplizierter aus. Die Zuordnung der Linien zu den einzelnen Übergängen ist hier nicht mehr einfach möglich. Damit wird auch sofort klar, daß ein derartiges Pulverspektrum für quantum computing unbrauchbar ist. Es gibt jedoch eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, ohne einen perfekten Einkristall züchten zu müssen.

Da der Nullfeldaufspaltung eine dipolare Wechselwirkung zugrundeliegt, ist sie eine orientierungsabhängige Größe. Dreht man den Kristall im äußeren Feld, ändert sich die Kopplungsenergie. Die Simulation einer solchen Drehung ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Auf der Abszisse ist der Drehwinkel in Grad und auf der Ordinate die Position der jeweiligen Linie in Gauss aufgetragen. Wie man deutlich erkennt, konvergieren alle Linien bei einem Drehwinkel von 54.7° in einem Punkt. Diesen Effekt nutzt man in der Festkörper-

NMR Spektroskopie beim sogenannten *magic angle spinning*. Bei diesem Verfahren rotiert die Probe unter diesem Winkel relativ zum äußeren Feld. Damit verschwinden die dipolaren Beiträge zur Linienbreite und die Linie erscheint im NMR-Spektrum wesentlich schmaler.

Der Kernspinraum Nimmt man den Kernspin eines ¹⁴N-Stickstoffatoms mit in die Betrachtung auf, muß man die Hyperfeinwechselwirkung berücksichtigen, bei der die Elektronenspins am jeweiligen Zentrum mit dem Kernspin dieses Zentrums wechselwirken. Weiterhin existiert eine Superhyperfeinwechselwirkung, die die Elektronenspins am Zentrum '1' mit dem Kernspin von Zentrum '2' verbindet. Ihre Kopplungsenergie ist jedoch klein und soll vernachlässigt werden, ebenso wie Beiträge der Kernquadrupolwechselwirkung. Ein Kernspin von $I = 1$ besitzt drei Einstellmöglichkeiten $m_I = -1, 0, 1$ zum äußeren Feld. Somit existieren für das System aus zwei Stickstoffatomen $3 \times 3 = 9$ Realisierungsmöglichkeiten. Läßt man nun, wie im vorigen Abschnitt besprochen, keine Kernspinübergänge zu, kann man den Kernspinraum vom elektronischen Spinraum separieren und man erhält drei Systeme, deren Spektren sich überlagern und zwischen denen keine Wechselwirkungen bestehen. Es sind drei Systeme, da die beiden magnetischen Kernspinkquantenzahlen entweder gleich, betragsgleich mit verschiedenen Vorzeichen oder verschieden im Betrag sind. Läßt man dagegen Übergänge zwischen Systemen mit verschiedenen Kernspinkonfigurationen zu, erhöht sich die Dimension des Spinsystems von $4 \times 4 = 16$ auf $16 \times 3 \times 3 = 144$. Zur Simulation eines EPR-Spektrums benötigt man dann einen realistischen Zahlenwert für die Hyperfeinkopplungskonstante. Dabei wurde mangels experimenteller Daten zunächst eine isotrope Hyperfeinkopplungskonstante $a_{\text{iso}} = 15.8$ MHz angenommen, die geringfügig kleiner ist als die des N@C₆₀ (15.88 MHz). Außerdem wurde die Annahme gleicher g -Faktoren der beiden Teilsysteme beibehalten. Diese Annahme ist nur gerechtfertigt, wenn die Kernspinkonfiguration beider Teilsysteme identisch ist. Berechnet man ein EPR-Spektrum eines entlang der z -Achse orientierten Kristalles, erhält man das in Abbildung 6.9 gezeigte EPR-Spektrum. In diesem Spektrum kann man 32 Linien unterscheiden. Das Spektrum hat eine Breite von 80 Gauss. Die Breite einer Einzellinie wurde in der Simulation zu 500 mG angenommen. Solange sich diese Breite nicht merklich vergrößert, kann man die einzelnen Linien gut unterscheiden. Dies ermöglicht die selektive Anregung der einzelnen Linien. Das N@C₆₀-N@C₆₀ ist somit ein sehr vielversprechendes Modellsystem für einen EPR-Quantencomputer, bei dem Rechenoperationen durch Anwendung von Mikrowellenpulssequenzen ausgeführt werden. Sicherlich wird man keinen perfekt orientierten Einkristall dieses Materials erzeugen können. Da im System jedoch eine anisotrope Wechselwirkung, die Nullfeldaufspaltung, vorhanden ist, muß man zunächst ein Pulverspektrum berechnen. Abbildung 6.10 zeigt ein solches Pulverspektrum. Innerhalb einer Rechenzeit von 5 Wochen mit einer SUN-kompatiblen Workstation (U1/170E) konnten nur 64 Orientierungen berechnet werden. Das Spektrum ist somit

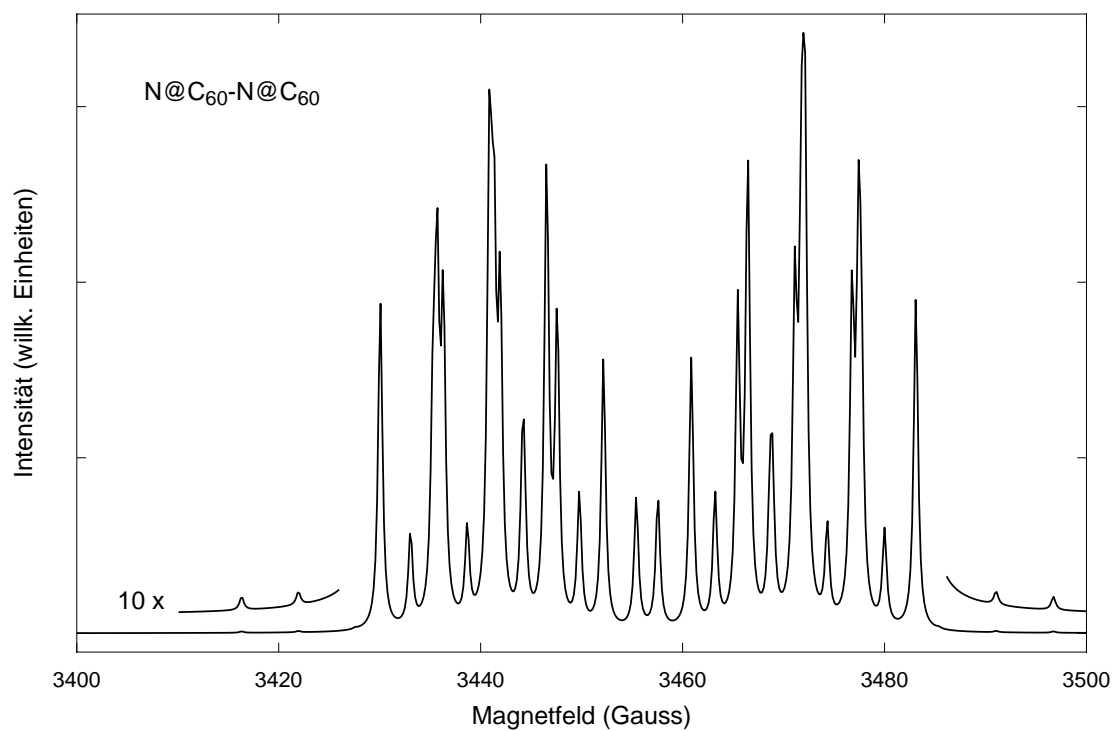


Abbildung 6.9: Simulation eines Einkristall EPR-Spektrums von $N@C_{60}$ - $N@C_{60}$ mit $D_{zz} = 52$ MHz und $a_{iso} = 15.8$ MHz.

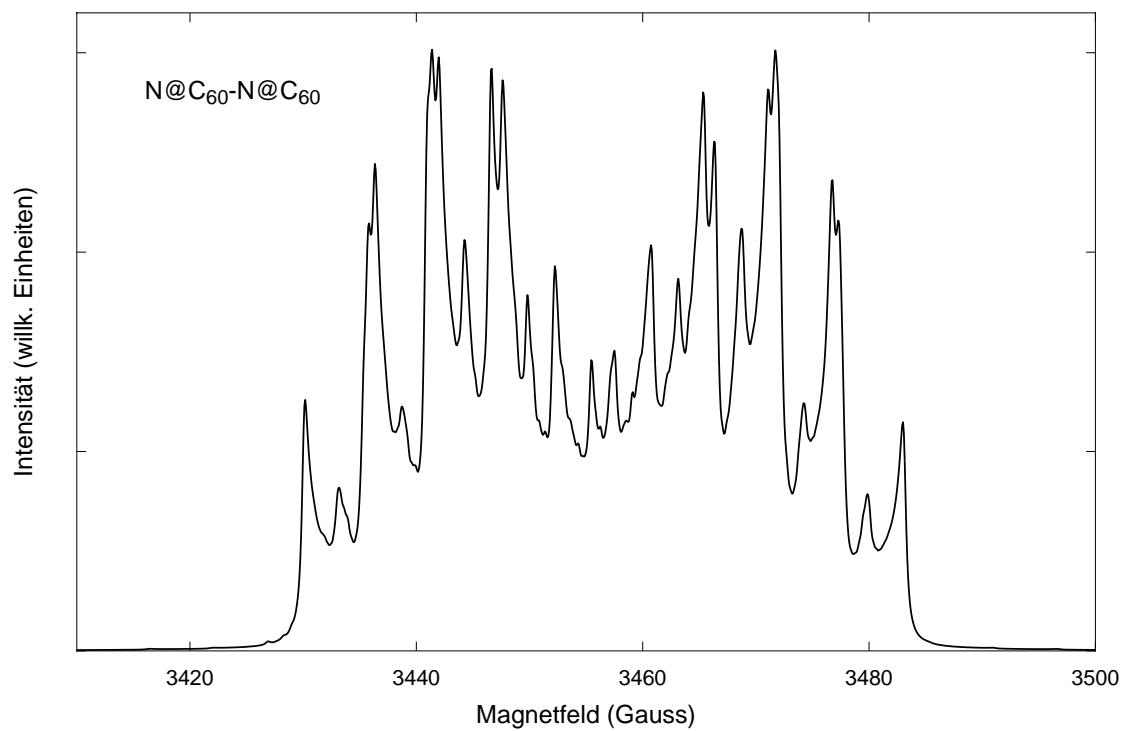


Abbildung 6.10: Simulation eines Pulver EPR-Spektrums von $N@C_{60}$ - $N@C_{60}$ mit $D_{zz} = 52$ MHz und $a_{iso} = 15.8$ MHz.

nur von geringer Genauigkeit. Man erkennt jedoch deutlich, daß die Linien aufgrund der dipolaren Beiträge so stark verbreitert sind, daß eine selektive Anregung einzelner Linien nicht mehr möglich erscheint. Betrachtet man nun noch einmal die Winkelabhängigkeit der Feinstruktur in Abbildung 6.8, erkennt man, daß die anisotropen Beiträge verschwinden, wenn man die einzelnen Moleküle unter einem Winkel von 54.7° zur Feldachse ausrichten kann. Die Möglichkeit einer solche Ausrichtung kettenförmiger Moleküle bieten Flüssigkristalle.

6.5 Zusammenfassung

Die Synthese eines beidseitig dotierten Dimers stellt ein sehr vielversprechendes System für das quantum computing dar, da es mit 4 Qubits über eine hohe Rechenkapazität im Vergleich zu anderen Ansätzen verfügt. Durch die Stabilisierung der Stickstoffatome in inerten Fullerenkäfigen ist eine sehr effiziente Abkopplung des Spinsystems von Wechselwirkungen mit der Umgebung möglich, die das Rechenergebnis verfälschen würden. Diese Abkopplung führt zu langen Dekohärenzzeiten. Für die praktische Realisierung ist es von großem Nutzen, daß das System bei Zimmertemperatur stabil sein sollte. Unklar ist bislang der Einfluß, den einseitig dotierte Dimere, die neben den beidseitig dotierten Dimeren in der Probe vorliegen würden, auf die EPR-Spektren haben werden. Dies wird Gegenstand weiterführender Untersuchungen sein. Da eine pulverförmigen Probe für Rechenoperationen ungeeignet ist, müssen die $\text{N@C}_{60}\text{-N@C}_{60}$ -Moleküle im Feld ausgerichtet werden. Versuche zur Stabilisierung von Fullerendimeren in Flüssigkristallen werden deshalb Gegenstand weiterführender Untersuchungen sein.

Kapitel 7

Anreicherung stickstoffendohedraler Fullerene mit der HPLC

7.1 Einführung

Fast alle bislang an stickstoffendohedralen Fullerenen durchgeführten Untersuchungen blieben auf das Gebiet der EPR beschränkt. Dies liegt daran, daß bei der Synthese je nach Produktionsmethode (siehe Abschnitt 4.2 auf Seite 33) stickstoffendohedrale Fullerene nur in einem Verhältnis $N@C_{60}/C_{60}$ von 10^{-5} bis 10^{-4} erzeugt werden können. Die Ausbeute dieser Prozesse sind damit sehr gering. Da die EPR jedoch ein sehr empfindliches Instrument darstellt, konnte man damit bereits viele Informationen über die endohedralen Fullerene gewinnen. Andere spektroskopische Techniken erfordern eine wesentlich höhere Konzentration an $N@C_{60}$. So ist es bislang nicht gelungen, ein Massenspektrum oder ein optisches Spektrum vom $N@C_{60}$ zu erhalten. Aus diesem Grund ist es von großer Bedeutung, eine Möglichkeit zu finden, die stickstoffendohedralen Verbindungen gegenüber den leeren Käfigen anzureichern. Bereits 1998 konnte Pietzak [Pie98] zeigen, daß dies mit der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) möglich ist, doch war die Bestimmung der Trennparameter aufgrund mangelnder zeitlicher Auflösung ungenau.

Die Trennung stickstoffendohedraler oder edelgasendohedraler Fullerene unterscheidet sich in ihrer Problematik grundlegend von der Trennung endohedraler Metallofullerene, deren Eigenschaften in Kapitel 2 besprochen wurden. Aufgrund des Ladungsübertrags von bis zu 3 Elektronen auf den Fullenkäfig und der niederen Molekülsymmetrie im Fall des $La@C_{82}$, weist das Molekül ein Dipolmoment auf. Damit ändert sich die Polarisierbarkeit und man erhält eine ausreichende Retentionszeitdifferenz relativ zum ungefüllten Käfig. Die Schwierigkeit der Trennung liegt hier in der Vielzahl verschiedener Käfige, die ungefüllt oder mit bis zu 4 Atomen dotiert sein können. Sie entstehen bei der Synthese im Lichtbogenofen ausgehend von reinem oder mit Metalloxid dotiertem Graphit (vgl. Abschnitt

4.1 auf Seite 29). Bei der Synthese der edelgasendohedralen und stickstoffendohedralen Fullerene geht man dagegen von ungefüllten Fullerenen aus und erhält deshalb keine Verteilung über verschiedene Käfiggrößen. Da vom Stickstoffatom kein Ladungstransfer auf den Käfig, verändert sich die Polarisierbarkeit des Käfigs kaum. Als Konsequenz daraus ist die Retentionszeitdifferenz zwischen C_{60} und $N@C_{60}$ nur sehr gering. Dasselbe gilt für $N@C_{70}$ und die Gruppe der Helium-endohedralen Fullerene. Wird das eingeschlossene Atom jedoch größer, existiert eine Wechselwirkung mit dem Käfig und die Retentionszeitdifferenz nimmt zu. Dieses konnte kürzlich für das $P@C_{60}$ gezeigt werden [Mey01]. Für edelgasendohedrale Fullerene wurde die Anreicherung von $Ar@C_{60}$ [Dic96] und $Kr@C_{60}$ [Yam99] in der Literatur beschrieben. Die Retentionszeitdifferenz zwischen ungefülltem und gefülltem Käfig betrug im Falle des $Ar@C_{60}$ nur etwa 18 Sekunden. Dennoch konnte im Chromatogramm die Ausbildung einer Schulter beobachtet werden. Von Vorteil bei dieser Untersuchung war dabei, daß die Ausgangssubstanz bereits 0.1 % $Ar@C_{60}$ enthielt. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, die Retentionszeitdifferenz zwischen C_{60} und $N@C_{60}$ bzw. C_{70} und $N@C_{70}$ sehr genau zu bestimmen. Mit dieser Information soll es dann möglich sein die stickstoffendohedralen Fullerene präparativ anzureichern. Außerdem soll der Substanzverlust bei der Trennung minimiert werden. Deshalb muß der chromatographische Prozeß automatisiert ausgeführt werden. Durch Verwendung eines schwächeren Eluenten läßt sich die relative Retention vergrößern, allerdings sinkt dabei die Beladbarkeit der Säule und verringert damit den Durchsatz. Es muß daher ein Kompromiß zwischen Beladung und relativer Retention eingegangen werden.

7.1.1 Das Retentionsmodell

Die Ergebnisse von Pietzak zeigen, daß eine Anreicherung von $N@C_{60}$ ebenso möglich ist wie die Anreicherung der edelgasendohedralen Fullerene. Offen ist bislang die Frage, durch welche Wechselwirkung das endohedral gebundene Stickstoffatom Einfluß auf die Wechselwirkung zwischen Analyt und stationärer Phase nimmt. Letztere besteht bei den verwendeten BuckyPrep Säulen aus Pyreneinheiten, die über eine Propyl-Spacereinheit mit dem Silicafüllmaterial verbunden sind. Zu den Dispersions-Wechselwirkungen zwischen den Pyren-Einheiten und den Fullerenen tragen hauptsächlich die π -Elektronen bei. Die Trennung leerer Fullerene und metallendohedraler Fullerene wurde bereits eingehend untersucht [Klu92]. Dabei fand man empirisch, daß zwischen dem Logarithmus des Kapazitätsfaktors k' und der Zahl der Kohlenstoffatome, die gleich der Zahl der π -Elektronen ist, eine lineare Beziehung besteht. Der Kapazitätsfaktors k' läßt sich durch den Quotienten aus der Retentionszeit des Analyten (t_R) dividiert durch die Retentionszeit der mobilen Phase (t_0) berechnen.

$$\ln k' = \ln \left(\frac{t_R}{t_0} \right) \propto \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (7.1)$$

Die Retentionszeit t_R kann über Gleichung 7.1 zur Differenz der freien Gibbs Energie (ΔG^0) des Fulleren in Lösung und an der stationären Phase adsorbiert in Beziehung gesetzt

werden, wobei R die Gaskonstante und T die Temperatur bedeutet. Die Wechselwirkung kann durch einen London Ansatz beschrieben werden.

$$\Delta G^0 = \left(\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \quad (7.2)$$

In diesem Fall ist ΔG^0 proportional zur Polarisierbarkeit α_2 der Fullerene, wobei α_1 die Polarisierbarkeit der stationären Phase beschreibt und r den mittleren van der Waals Abstand zwischen Fulleren und den Pyrenguppen der stationären Phase. Die Parameter I_1 und I_2 symbolisieren die Ionisationspotentiale des Pyrens und des Analyten. Fuchs *et al.* [Fuc96] berechnete die Polarisierbarkeiten von C_{70} und C_{84} und konnte zeigen, daß die Polarisierbarkeit von Fullerenen direkt proportional zur Zahl der π -Elektronen ist. Diese Korrelation konnte er auch auf metallendohedrale Fullerene ausdehnen, wobei er von einem vollständigen Ladungsübertrag vom Metallatom auf den Käfig ausging. Der Käfig eines $La@C_{82}$ verfügt somit über 85 π -Elektronen. Das Metallatom ist aus dem Zentrum des Käfigs ausgelenkt und geht eine Bindung mit dem Käfig ein. Dadurch verändert sich die Polarisierbarkeit der Fullerenen. Als Folge der veränderten Wechselwirkungsenergie zwischen stationärer Phase und dem Analyten, existiert eine signifikante Retentionszeitdifferenz zwischen dem endohedralen Metallofulleren und dem ungefüllten Fulleren. In diesem Punkt unterscheiden sich metallendohedrale Fullerene grundlegend von endohedralen Fullerenen der Gruppe V oder der Edelgase. Das Stickstoffatom im $N@C_{60}$ befindet sich im Zentrum des Käfigs und es findet kein Spin- oder Ladungstransfer auf Kohlenstoffatome des Käfigs statt. Aus diesem Grund wird sich auch die Polarisierbarkeit des $N@C_{60}$ nicht wesentlich von der des C_{60} unterscheiden, die Retentionszeitdifferenz wird nur gering sein.

7.2 Experimentelles

Die Anreicherung der Fullerene $N@C_{60}$ und $N@C_{70}$ wurde jeweils in zwei Schritten durchgeführt. Im ersten Schritt wurde die Probe gereinigt, im zweiten angereichert. Bei der Produktion von $N@C_{60}$ wird aus Kostengründen kein reines C_{60} eingesetzt, sondern eine Rohfullerenmischung, die direkt bei der Synthese nach dem Lichtbogenverfahren erhalten wird. Diese Mischung enthält 70-75% C_{60} , 25-30% C_{70} und eine kleine Menge höherer Fullerene (C_{76} , C_{78} , C_{84}). Diese Käfige müssen zusammen mit anderen Nebenprodukten, die bei der Synthese im Lichtbogen entstehen, vor der Anreicherung abgetrennt werden. Dazu wurde eine HPLC-Anlage (LC1) eingesetzt, die aus einer präparativen HPLC-Pumpe (ERC HPLC Pump 64), einem UV-Detektor der Firma Sykam (UVIS 200) und einer Cosmosil-BuckyPrep Säule (20x250 mm) besteht. Die Anlage wurde von einem zeitbasierten Programmgeber gesteuert. Der Programmgeber kann über ein pneumatisches Ventil bis zu 6 Fraktionen sammeln. Als Eluent diente reines Toluol bei einer Flussrate von ca. 16 ml/min. Das auf diese Weise gereinigte $N@C_{60}/C_{60}$ - bzw. $N@C_{70}/C_{70}$ -Gemisch wurde anschließend auf der zweiten HPLC-Anlage (LC2) angereichert. Diese Anlage bestand aus einer präparativen HPLC Pumpe (Sykam 1020), einem UV-Detektor (Sykam

UV200), einem Programmgeber (Sykam S2000), einer Ventileinheit (Sykam S6340) und einem PeakTrak Detektor der Firma Axxiom Chromatography. Die Anlage wurde wahlweise mit Cosmosil-BuckyPrep-Säulen in der semipräparativen Ausführung (10x250 mm) oder in der präparativen Ausführung (20x250 mm) betrieben. Der PeakTrak-Detektor differenziert das Detektorsignal und ist somit in der Lage, eine Flanke im Chromatogramm zu erkennen und darauf zu reagieren. Die Anlage wurde so programmiert, daß sie nach Erkennen des C₆₀-Peaks durch den PeakTrak-Detektor zuerst Probensubstanz injiziert, dann ein Zeitintervall abwartet, das im folgenden als Sammelzeitverzögerung bezeichnet werden soll, und schließlich zeitgesteuert weitere Fraktionen sammelt. Nach dem Ende des Sammelvorgangs wartet der Programmgeber erneut auf das Signal des PeakTrak-Detektors. Somit kann das System mit einer Genauigkeit von Sekunden über mehrere Tage hinweg Fraktionen nehmen, unabhängig von Verschiebungen der Retentionszeiten aufgrund von Temperatureffekten oder schwankender Eluentstärke. Als Eluent diente ein Gemisch aus Toluol/Hexan (80:20 Vol-%), wobei das Hexan zugesetzt wurde, um den Eluent zu schwächen und die Retentionszeit zu verlängern.

Als dritte HPLC-Anlage (LC3) wurde schließlich ein analytisches WATERS-System bestehend aus einer 600/600E Pumpen- und Controllereinheit sowie einem Photodiodenarray-Detektor (PDA 996) eingesetzt. Die Trennung erfolgte auf einer semipräparativen Cosmosil-BuckyPrep Säule (250x10 mm) mit reinem Toluol als Eluent bei einer Flußrate von 2 ml/min. Die Aufgabe dieser Anlage bestand in der Bestimmung absoluter Konzentrationen und der Kontrolle der Reinheit der Substanzen.

7.3 Die Bestimmung der Trennparameter

Da bislang nur unbefriedigende Daten in der Literatur zur Optimierung der Anreicherungsparameter vorhanden waren, sollte in einem ersten Experiment die Retentionszeitdifferenz von N@C₆₀ zu C₆₀ und N@C₇₀ zu C₇₀ bestimmt werden, um die Trennparameter für die präparative Trennung optimal wählen zu können. Eine Schwierigkeit lag dabei in der nur sehr geringen Konzentration von $10^{-5} - 10^{-4}$ des N@C₆₀ relativ zum C₆₀. Man konnte deshalb mit einem UV/Vis-Detektor im Chromatogramm weder einen Peak noch eine Schulter für das N@C₆₀ erwarten. Gleiches gilt für das C₇₀/N@C₇₀-Gemisch. Außerdem liegt die Retentionszeitdifferenz zwischen gefüllten und ungefüllten Käfigen in der gleichen Größenordnung wie die Linienbreite der Signale, was eine sehr geringe chromatographische Auflösung erwarten läßt. Mit einem Diodenarray-Detektor kann man während des chromatographischen Laufs ganze UV/Vis-Spektren aufnehmen. Durch Vergleich mit Bibliotheksspektren kann die spektrale Reinheit eines Peaks ermittelt werden. Eine solche 'peak purity'-Analyse ermöglicht die Identifikation koeluierender Substanzen. Diese Methode ist jedoch bislang aufgrund des sehr großen Konzentrationsunterschieds zwischen

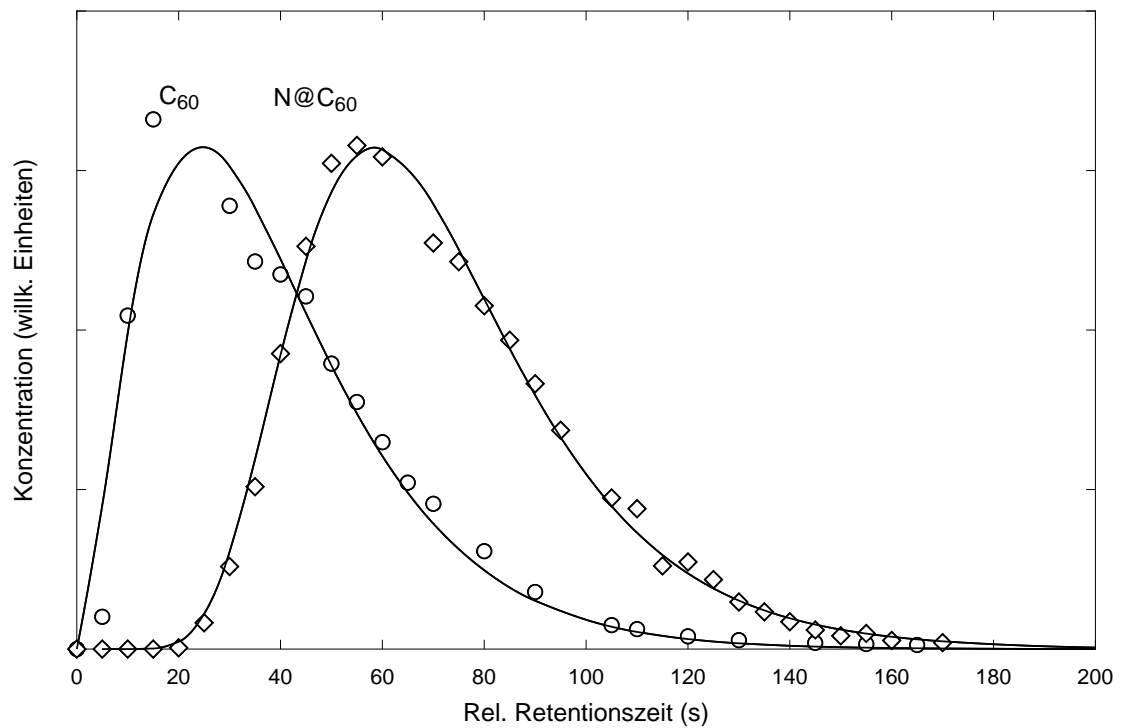


Abbildung 7.1: Rekonstruiertes Chromatogramm der $C_{60}/N@C_{60}$ Trennung. Die Symbole geben die mittels UV-Detektion oder EPR-Detektion gemessenen Konzentrationen wieder.

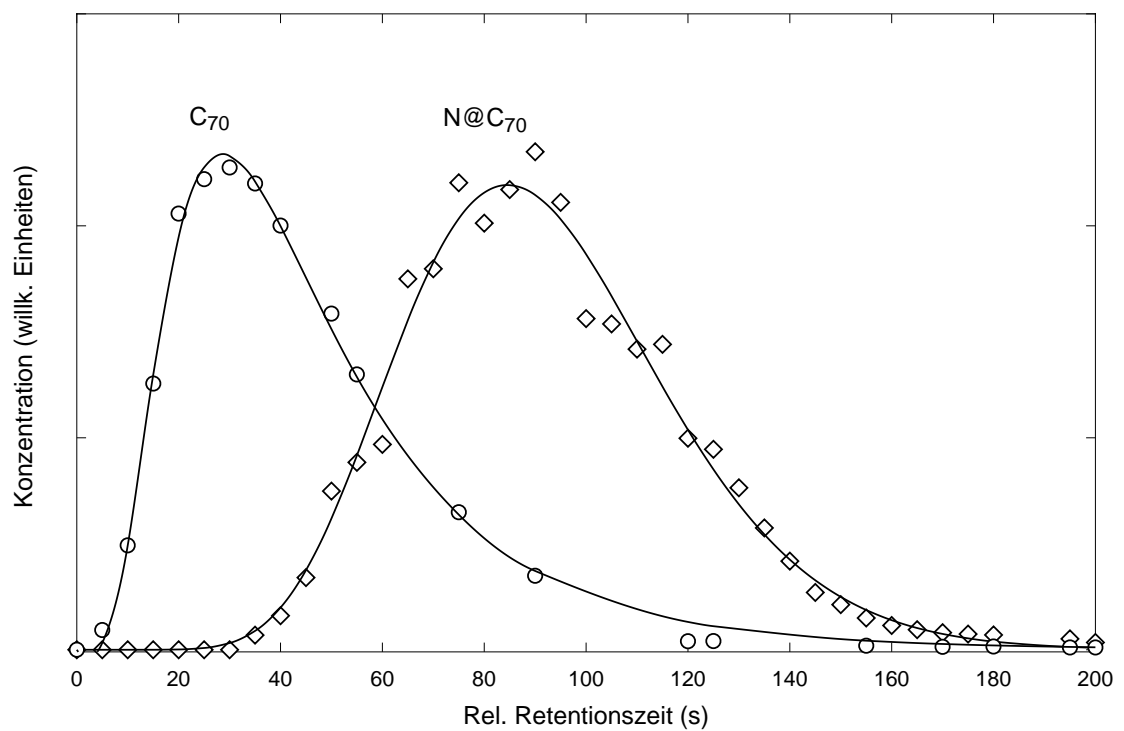


Abbildung 7.2: Rekonstruiertes Chromatogramm der $C_{70}/N@C_{70}$ Trennung. Die Symbole geben die mittels UV-Detektion oder EPR-Detektion gemessenen Konzentrationen wieder.

C_{60} und $N@C_{60}$ nicht anwendbar. Außerdem könnte sich eine solche Analyse aufgrund der nur als sehr gering erwarteten Unterschiede zwischen den beiden Komponenten im UV/Vis-Spektrum als schwierig erweisen. Das UV/Vis-Spektrum von $N@C_{60}$ ist bislang nicht bekannt. Gleiches gilt auch hier für das $C_{70}/N@C_{70}$ -Gemisch.

Die endohedralen Fullerene verfügen jedoch über eine Eigenschaft, mit der man sie selektiv und mit sehr hoher Empfindlichkeit nachweisen kann, ihr EPR-Spektrum. Die Elution des C_{60} und C_{70} wurde in diesem Experiment mit einem UV-Detektor aufgezeichnet, während die Elution des $N@C_{60}$ und $N@C_{70}$ mittels EPR bestimmt wurde. Aufgrund des relativ schwachen EPR Signals, das aus der hohen Verdünnung während der Chromatographie resultiert, ergaben sich Messzeiten zwischen 327 und 2621 Sekunden. Damit war es nicht möglich, HPLC und EPR direkt zu koppeln. Es wurden deshalb 500 μ l einer Probe mit $N@C_{60}/C_{60}$ bzw. $N@C_{70}/C_{70}$ auf der Säule getrennt und in Intervallen von 5 Sekunden in einseitig verschlossenen Glaskapillaren (4mm Außendurchmesser) gesammelt. Dabei wurde das Eluat direkt hinter dem UV/Vis-Detektor entnommen, um Totvolumina und Bandenverbreiterungen durch die Ventileinheit zu vermeiden. Mittels EPR konnte dann die Stärke des Signals des EPR-aktiven $N@C_{60}$ bzw. $N@C_{70}$ mit einer Zeitauflösung der Sammelzeit von 5 Sekunden untersucht und daraus Lage und Form des $N@C_{60}$ - bzw. $N@C_{70}$ -Peaks bestimmt werden. Die Retentionszeit und Peakform der leeren Käfige konnte durch das UV-Absorptionssignal bestimmt werden. Für dieses Experiment wurde die Anlage LC2 mit der semipräparativen BuckyPrep-Säule ausgerüstet und bei einem Fluß von 4.0 ml/min betrieben. Da der EPR-Resonator nur eine aktive Höhe von 23 mm hat, ergab dieser Fluß bei Verwendung von 4 mm-Kapillaren eine optimale Füllhöhe. Abbildung 7.1 zeigt das rekonstruierte Chromatogramm der Trennung von C_{60} und $N@C_{60}$. Der erste Peak (Kreise), der mit einem Diodenarraydetektor aufgezeichnet wurde, zeigt die Gesamtkonzentration aus $N@C_{60}$ und C_{60} , die nahezu gleich der C_{60} Konzentration ist. Der zweite Peak (Rauten) wurde aus der Darstellung der EPR Intensitäten der einzelnen Kapillaren erhalten. Da mittels EPR nur relative Konzentrationen meßbar sind, wurden beide Peaks auf gleiche Höhe skaliert. Die Zeitachse zeigt die Retentionszeit bezogen auf den Beginn der Elutionsflanke des ungefüllten Fullerenes. Durch die Meßpunkte wurden Ausgleichskurven vom Typ $y = ax^b \exp(cx)$ gelegt. Die Retentionszeitdifferenz beträgt 39(2) s bei einer absoluten Retentionszeit des C_{60} von 12.4(1) min. Die chromatographische Auflösung (R), die entsprechend Gleichung 7.3 definiert ist, berechnet sich aus dem Quotienten aus der Differenz der Retentionszeiten (t) und der Summe der halben Basisbreiten (w) der beiden Signale. Man erhält für die Trennung von C_{60} und $N@C_{60}$ mit den Werten aus dem rekonstruierten Chromatogramm eine chromatographische Auflösung von $R = 0.5$.

$$R = 2 \frac{t_{N@C_{60}} - t_{C_{60}}}{w_{C_{60}} + w_{N@C_{60}}} \quad (7.3)$$

Die gleiche Situation liegt im Fall des $N@C_{70}/C_{70}$ -Gemischs vor. Abbildung 7.2 zeigt das rekonstruierte Chromatogramm dieser Trennung. Die Differenz der Retentionszeiten

von C₇₀ und N@C₇₀ liegt bei 55(1) Sekunden. Die absolute Retentionszeit des C₇₀ beträgt 24.7(1) Minuten. Daraus kann man eine geringfügig bessere chromatographische Auflösung von $R = 0.6$ errechnen. Dieser Effekt ist vermutlich auf die längere absolute Retentionszeit zurückzuführen.

Quantitative Aussagen lassen sich durch Integration der Peakflächen gewinnen. Die Fläche eines Peaks ist bei einem UV/Vis-Detektor der Substanzmenge proportional. Im Fall der EPR gilt die Proportionalität gegenüber der Anzahl der Spins. Die Konzentration (K) an endohedralem N@C₆₀ in 'leerem' C₆₀ ist daher gegeben durch den Quotienten aus dem Integral über die Peakfläche des EPR-Signals (P_{EPR}) dividiert durch das Integral über die Peakfläche des optisch detektierten Signals (P_{UV}).

$$K \propto \frac{\int_0^\infty P_{\text{EPR}}(t) dt}{\int_0^\infty P_{\text{UV}}(t) dt} \quad (7.4)$$

Die folgende Diskussion wird exemplarisch für C₆₀/N@C₆₀ durchgeführt. Die Aussagen gelten ebenso für C₇₀/N@C₇₀. Verzögert man den Beginn des Sammelintervalls um die Zeit t_s , die man deshalb als Sammelzeitverzögerung bezeichnet, und sammelt die Probe danach bis zum Ende des Signals, so kann man die Anreicherung (A) dieser Probe durch den Quotienten aus der Konzentration des N@C₆₀ in C₆₀ vor der Anreicherung und der Konzentration des N@C₆₀ in C₆₀ nach der Anreicherung ausdrücken. Errechnet man die Konzentrationen entsprechend Gleichung 7.4, wobei die Integration für den zweiten Fall nicht bei der Zeit Null, sondern mit der Sammelzeitverzögerung t_s beginnt, gelangt man zu folgender Beziehung.

$$A = \frac{\int_{t_s}^\infty P_{\text{EPR}}(t) dt}{\int_{t_s}^\infty P_{\text{UV}}(t) dt} \bigg/ \frac{\int_0^\infty P_{\text{EPR}}(t) dt}{\int_0^\infty P_{\text{UV}}(t) dt} = \frac{\int_{t_s}^\infty P_{\text{EPR}}(t) dt}{\int_0^\infty P_{\text{EPR}}(t) dt} \bigg/ \frac{\int_{t_s}^\infty P_{\text{UV}}(t) dt}{\int_0^\infty P_{\text{UV}}(t) dt} \quad (7.5)$$

Da jeder Anreicherungsprozess gleichzeitig ein Trennprozess ist, hat man als weitere wichtige Größe den Substanzerhalt L an N@C₆₀ zu berücksichtigen. Er läßt sich berechnen, indem man das Integral über die Peakfläche beginnend mit der Sammelzeitverzögerung t_s als unterer Grenze und dem Ende des Peaks ($t = \infty$) als Funktion der Sammelzeitverzögerung durch das Integral über die gesamte Peakfläche dividiert aufträgt. Man erkennt, daß diese Größe identisch ist mit dem Zähler von Gleichung 7.5.

$$L(\text{N@C}_{60}) = \frac{\int_{t_s}^\infty P_{\text{EPR}}(t) dt}{\int_0^\infty P_{\text{EPR}}(t) dt} \quad (7.6)$$

$$A = \frac{L(\text{N@C}_{60})}{L(\text{C}_{60})} \quad (7.7)$$

Die Anreicherung läßt sich somit auch durch den Quotienten der beiden Substanzerhaltfunktionen (Gleichung 7.7) ausdrücken. Die ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Die Kurve, deren Pfeil nach rechts zeigt, beschreibt die Anreicherung A , berechnet aus dem Quotienten der Substanzerhaltfunktion für N@C₆₀ dividiert durch die Substanzerhaltfunktion

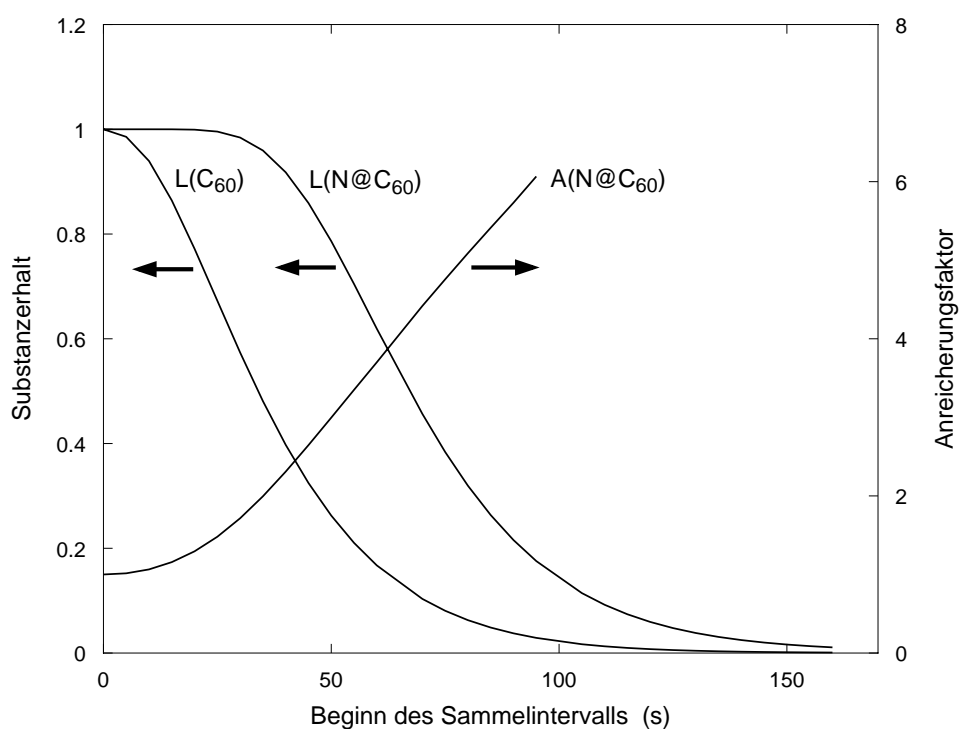


Abbildung 7.3: Anreicherung von $N@C_{60}$ pro chromatographischem Schritt und Substanzerhaltfunktion von $N@C_{60}$ und C_{60} .

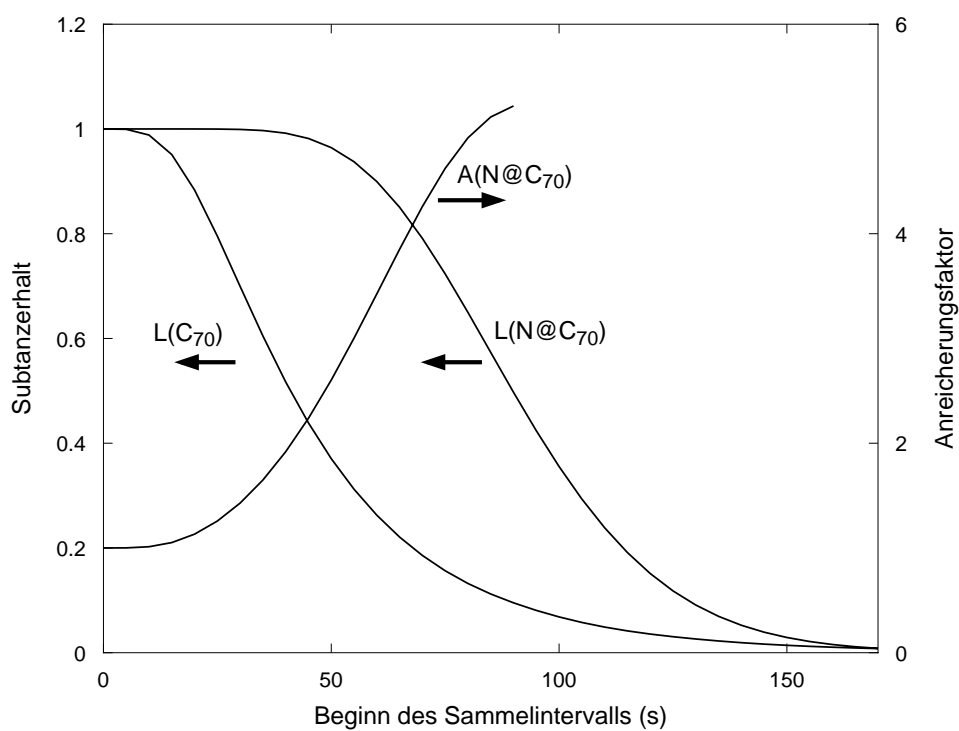


Abbildung 7.4: Anreicherung von $N@C_{70}$ pro chromatographischem Schritt und Substanzerhaltfunktion von $N@C_{70}$ und C_{70} .

von C_{60} in Abhängigkeit von der Sammelzeitverzögerung. Diese Kurve ist von großer praktischer Bedeutung, da man direkt an ihr ablesen kann, um welchen Faktor die Probe nach der Trennung an $N@C_{60}$ angereichert sein wird. Für Sammelzeitverzögerungen größer 90 Sekunden ist der Substanzverlust an $N@C_{60}$ und C_{60} so groß, daß es schwierig ist, den Anreicherungsfaktor noch mit zufriedenstellender Genauigkeit zu berechnen. Aus diesem Grund endet die Anreicherungskurve in der Darstellung bei 90 Sekunden. Von ebenso großer Bedeutung sind die beiden Substanzerhaltfunktionen. Sie sind auf eins normiert, sodaß man direkt den prozentualen Substanzerhalt bzw. Verlust ablesen kann. Während die Substanzerhaltfunktion von $N@C_{60}$ mit der Steigung Null beginnt, fällt die entsprechende Kurve für C_{60} sofort ab. Dabei wird deutlich, daß es sich bei diesem Prozeß vielmehr um eine Abreicherung an C_{60} handelt. Eine optimale Anreicherung erreicht man am Ende des flachen Plateaus bei ca. 35 Sekunden mit einem Anreicherungsfaktor von zwei pro Anreicherungsschritt. Hohe Anreicherungsfaktoren pro Anreicherungsschritt sind dagegen nur in Verbindung mit einem hohen Substanzverlust an $N@C_{60}$ zu erreichen.

Die Anreicherungskurve und die Substanzerhaltfunktionen für das $N@C_{70}/C_{70}$ -System sind in Abbildung 7.4 zusammengestellt. Sie zeigen die selben charakteristischen Merkmale wie die Kurven des $N@C_{60}/C_{60}$ -Systems. Die geringfügig bessere Trennung zeigt sich hier in dem längeren flachen Plateau der Substanzerhaltfunktion von $N@C_{70}$. Eine optimale Anreicherung erwartet man für das $N@C_{70}$ bei einer Sammelzeitverzögerung von ca. 55 Sekunden. Dies ergibt einen Anreicherungsfaktor pro Anreicherungsschritt von etwa drei. Abbildung 7.5 zeigt die c.w.-EPR Spektren von zwei $N@C_{70}$ Proben gleicher C_{70} -Konzentration vor und nach einem Anreicherungsschritt. Aus dem Vergleich der EPR-Intensitäten ergibt sich dabei ein Anreicherungsfaktor von etwa drei.

Da zwischen den relativen Intensitäten für C_{60} und $N@C_{60}$ ein Faktor 10^{-4} liegt, ist sofort ersichtlich, daß man kein Signal für $N@C_{60}$ im Chromatogramm erkennen wird. Bislang unbeantwortet ist jedoch die Frage, ob $N@C_{60}$ bei genügender Anreicherung im Chromatogramm von C_{60} getrennt als Peak oder Schulter zu erkennen sein wird. Nimmt man für beide Komponenten gaussförmige Linien gleicher Höhe an, so kann man die Trennung der beiden Peaks als Funktion der chromatographischen Auflösung darstellen. Abbildung 7.6 zeigt drei unter diesen Voraussetzungen berechnete Trennungen. Eingetragen sind ein ideal basisliniengetrenntes System mit einer Auflösung von 1.7, das $N@C_{70}/C_{70}$ -System mit einer Auflösung von 0.6 und das $N@C_{60}/C_{60}$ -System mit einer Auflösung von 0.5. Während für das $N@C_{70}/C_{70}$ -System unter diesen Bedingungen noch eine Schulter im Chromatogramm erwartet werden kann, wird das $N@C_{60}/C_{60}$ -Trennung nicht aufgelöst. Eine Vergrößerung der Auflösung gelingt entsprechend Gleichung 7.3 auf zwei Wegen. Einerseits ist eine Vergrößerung der relativen Retention durch den Einsatz eines schwächeren Eluenten möglich. Einen größeren Anteil *n*-Hexan verringert die Stärke des Eluenten. Eine insgesamt langsamere Trennung hat bei einem präparativen Prozeß zur Folge, daß weniger Substanz pro Zeiteinheit getrennt werden kann. Außerdem ist die Löslichkeit von C_{60} in *n*-Hexan deutlich geringer, sodaß auch dies die Produktausbeute pro Zeiteinheit

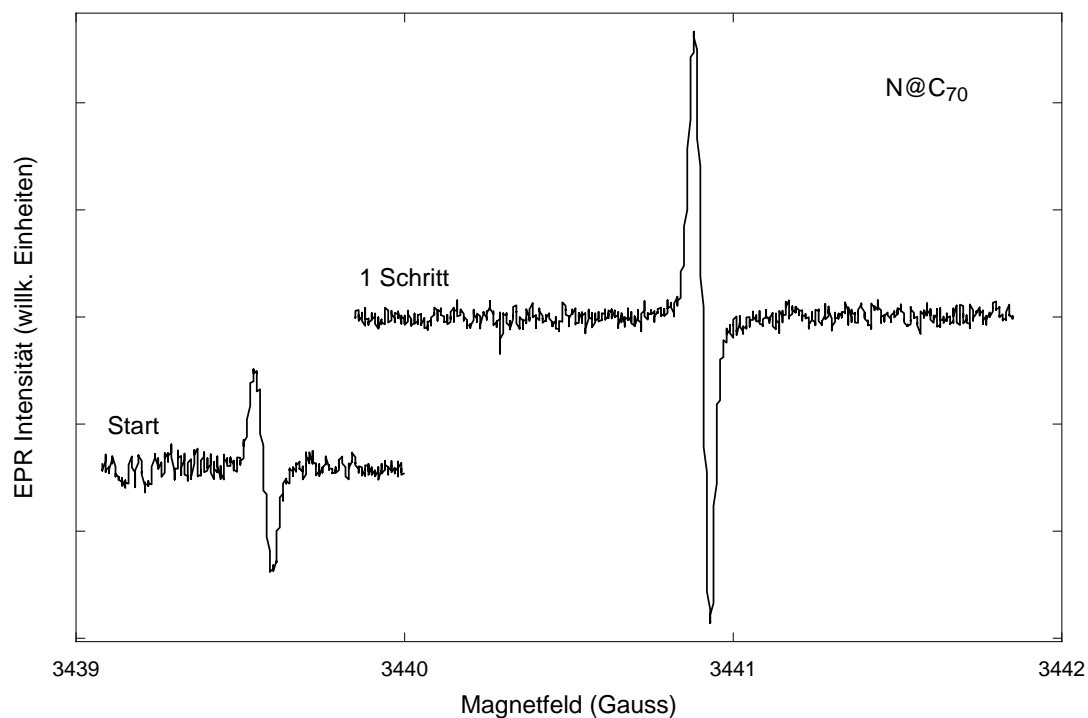


Abbildung 7.5: C.w.-EPR Spektren der Tieffeld-Line von N@C₇₀ vor der Anreicherung (Start) und nach einem chromatographischen Anreicherungsschritt (1 Schritt).

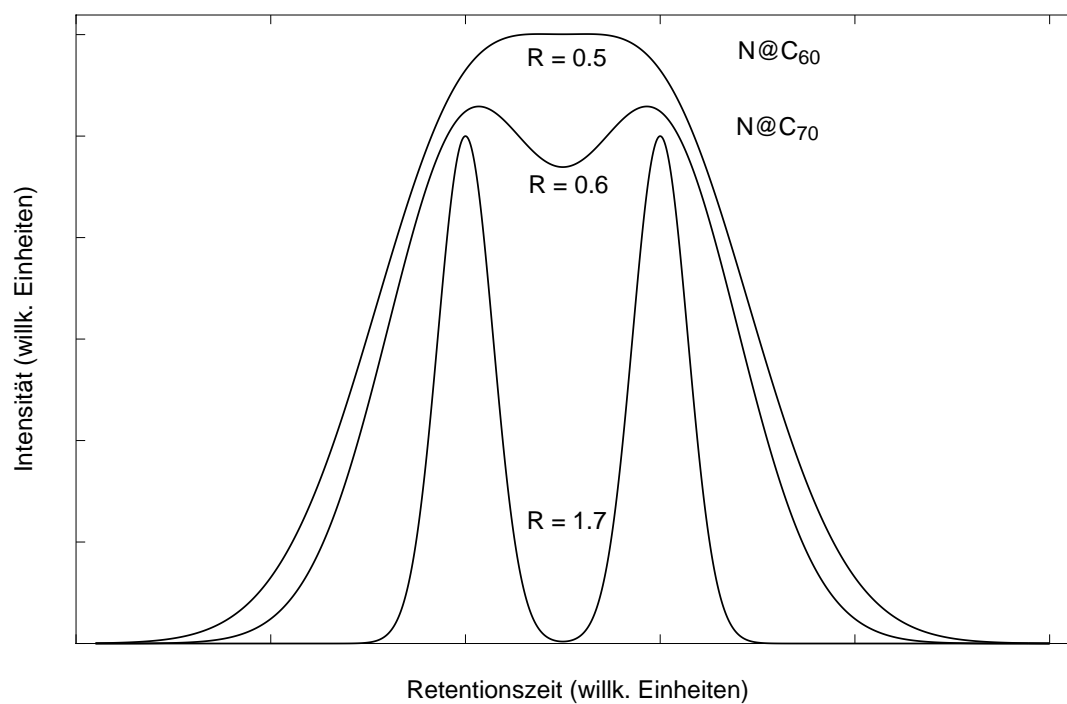


Abbildung 7.6: Berechnete chromatographische Auflösungen eines basislinien getrennten Systems mit $R = 1.7$, der C₇₀/N@C₇₀ Trennung mit $R = 0.6$ und der C₆₀/N@C₆₀ Trennung mit $R = 0.5$. Die chromatographischen Auflösungen wurden anhand der Daten aus den rekonstruierten Chromatogrammen ermittelt.

verringert. Das verwendete Mischungsverhältnis von 80 : 20 Vol-% (Toluol : *n*-Hexan) stellt eine Kompromißlösung dar. Andererseits kann man die Basisbreite der Peaks durch die Menge der injizierten Substanz und durch die konsequente Eliminierung von Totvolumina in der Anlage verringern.

7.4 Die Anreicherung von N@C₆₀

Mit den im vorherigen Abschnitt bestimmten Parametern war es möglich, N@C₆₀ in präparativem Maßstab anzureichern. Die Anlage wurde im *single-path mode* betrieben, dh. nach jedem Durchlauf wurden die Fraktionen getrennt. Im Gegensatz dazu ist es möglich die Probe nach Verlassen der Trennsäule wieder zu injizieren und damit im Kreis zu führen. Man bezeichnet dieses virtuelle Verlängern der Säule als *peak-recycling*. Vergleichende Versuche zwischen single-path- und peak-recycling-Anreicherung werden Bestandteil weiterführender Untersuchungen sein.

Zur Bestimmung des Anreicherungsfaktors wurde nach einer Anreicherungsstufe das EPR-Signal der Probe gemessen und mit dem EPR-Signal der vorherigen Anreicherungsstufe verglichen. Zur Vermeidung von Konzentrationseffekten wurde jeweils die Gesamtkonzentration von N@C₆₀ und C₆₀ mittels analytischer HPLC bestimmt.

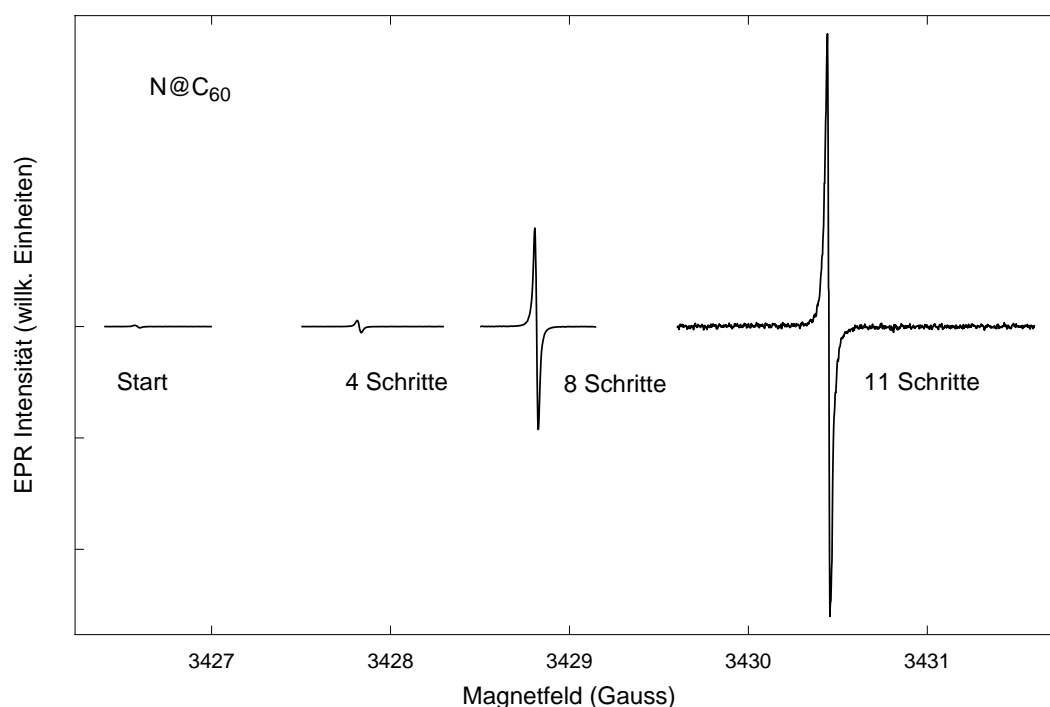


Abbildung 7.7: EPR-Spektren der Tieffeldlinie von N@C₆₀ in Lösung nach verschiedenen Anreicherungsstufen.

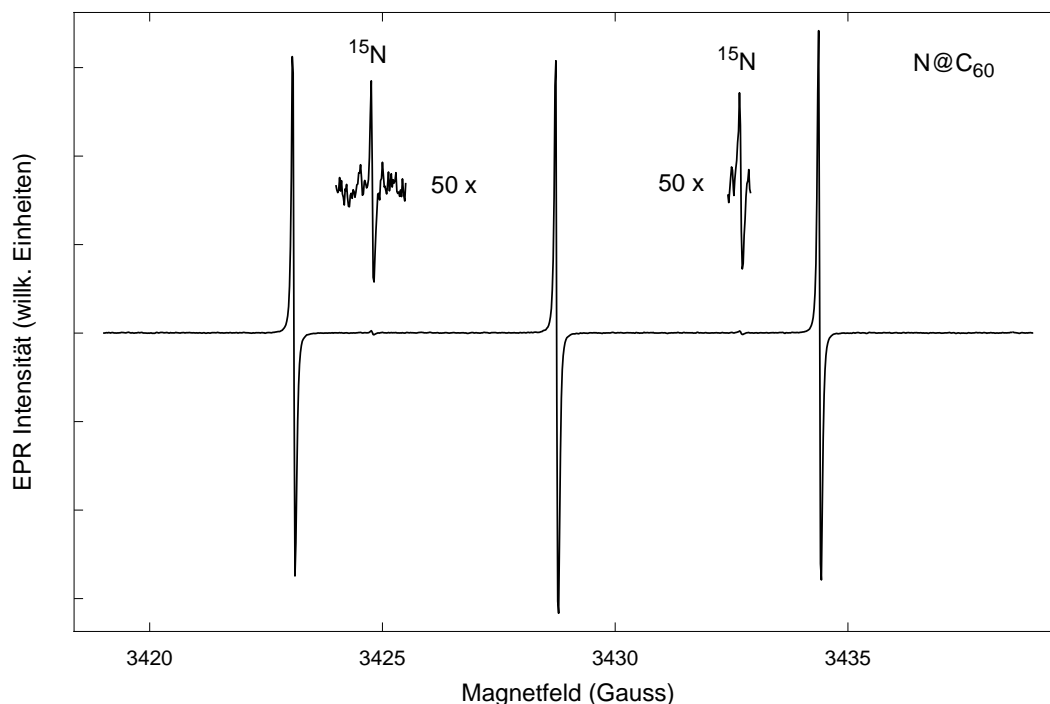


Abbildung 7.8: EPR-Spektrum von $N@C_{60}$ in Lösung der zehnten Anreicherungsstufe. Die beiden ^{15}N Linien sind um den Faktor 50 vergrößert.

Abbildung 7.7 zeigt die EPR-Spektren der Tieffeldlinie von $N@C_{60}$ in Toluollösung nach mehrfacher chromatographischer Anreicherung. Die Anzahl der Schritte bezeichnet, wie oft die Substanz den Anreicherungszyklus durchlaufen hat. Die Signale auf der Abszisse sind zur Verbesserung der Übersichtlichkeit gegeneinander verschoben. Die Feldachse zeigt somit nur die Breite der Einzellinie. Ausgehend von der Signalintensität der Ausgangskonzentration wurde nach 11 chromatographischen Schritten eine Anreicherung um einen Faktor von 230 erreicht. Damit wurde das Signal pro Schritt im Mittel um den Faktor 1.64 stärker. Dieser Wert liegt niedriger als der im vorherigen Abschnitt bestimmte Anreicherungsfaktor von 2 pro Schritt, obwohl mit einer Sammelzeitverzögerung von 30 s gearbeitet wurde. Dies deutet auf Verluste bei der chemischen Aufarbeitung durch Abbaureaktionen bei der Erwärmung der endohedralen Fullerene beim Einrotieren der HPLC Fraktionen hin.

Bei Erreichen der zehnten Anreicherungsstufe traten zwischen den drei Hauptlinien zwei weitere Linien auf (siehe Abbildung 7.8), die auf eine Hyperfeinwechselwirkung mit dem Stickstoffisotop ^{15}N zurückzuführen sind. ^{15}N besitzt einen Kernspin $I = 1/2$, was zu einer Hyperfeinaufspaltung in zwei Linien führt, die erstmals von Almeida Murphy [Alm96] beobachtet werden konnten. Das Verhältnis der Summe der Intensitäten der drei ^{14}N Hyperfeinlinien zur Summe der ^{15}N Hyperfeinlinien beträgt 220 : 1, was in guter

Übereinstimmung zum Verhältnis der natürlichen Isotopen-Häufigkeiten mit 250 : 1 liegt. Während diese Linien in nichtangereicherten Proben nur bei sehr großer Verstärkung zu sehen sind, konnten sie nach der 10. Anreicherungsstufe schon bei einer Akquisitionszeit von ca. 6 Minuten ohne Vergrößerung beobachtet werden.

7.5 N@C₆₀ EPR-Spektren im Festkörper

Parallel zu den Untersuchungen in Lösung wurde der Einfluß der Anreicherung auf die EPR-Spektren von pulverförmigen Proben verfolgt. Dazu wurden 100 µl einer nahezu gesättigten N@C₆₀/C₆₀-Lösung in einer Glaskapillare (4 mm Außendurchmesser) im Hochvakuum ($p < 10^{-6}$ mbar) getrocknet. Im Bereich geringer Anreicherung wurde von jeder zweiten Anreicherungsstufe eine Probe genommen, bei höherer Anreicherung dagegen seltener, da der Trocknungs- und Löseprozess einen Substanzverlust mit sich bringt.

Drei dieser Spektren sind in Abbildung 7.9 gezeigt. Man erkennt deutlich die dramatische Linienverbreiterung aufgrund der dipolaren Wechselwirkungen mit steigender Anreicherung. Die Probe, die den Anreicherungszyklus einmal durchlaufen hat, zeigt eine Linienbreite (ΔB_{pp} , Abstand der beiden Extrema in Einheiten des Magnetfelds) von 64 mG, die nur knapp über den Linienbreiten der Lösungsspektren liegt. Bei der 6-fach angereicherten Probe wird der Effekt deutlich sichtbar ($\Delta B_{pp} = 793$ mG). Nach 16 Anreicherungsschritten ist die Verbreiterung ($\Delta B_{pp} = 3500$ mG) bereits so stark, daß die Linien ineinanderlaufen. Zwischen der Tieffeldlinie und der Zentrallinie ist keine Basislinie mehr zu erkennen.

7.6 Analyse der N@C₆₀-Pulver-Linienbreite

Nach Van Vleck besteht zwischen der Linienbreite ($\Delta\omega$) und dem 2. Moment (M_2) eine Beziehung, die in Abschnitt 3.2 auf Seite 21 eingeführt wurde:

$$M_2(\text{like spins}) = \Delta\omega_{\text{like}}^2 = \frac{3}{4} \frac{\mu_0^2}{(4\pi)^2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}}{r_{jk}^6} \quad (7.8)$$

Diese Formel beschreibt die dipolare Wechselwirkung identischer Spins. Man bezeichnet sie auch als *like spins*. Alle Spins besitzen dieselbe Larmorfrequenz ω_I . Spins, deren Larmorfrequenz verschieden von ω_I ist, tragen auch zur dipolaren Verbreiterung der Resonanzlinie bei. Der Spin-Hamiltonoperator dieser Wechselwirkung enthält Terme, die gleichzeitige Inversion zweier benachbarter Spins in entgegengesetzter Richtung beschreiben. Man bezeichnet diese Terme auch als *flip-flop*-Terme. Diese flip-flop-Prozesse ändern für identische Spins die Energie des Systems nicht. Damit ist der flip-flop-Term im Spin-Hamiltonoperator säkular. Sind die Resonanzfrequenzen der beteiligten Spins dagegen verschieden, führt ein flip-flop-Prozeß zu einer Energieänderung. Der flip-flop-Term im Spin-Hamiltonoperator ist in diesem Fall nicht säkular und wird nicht berücksichtigt [Abr61].

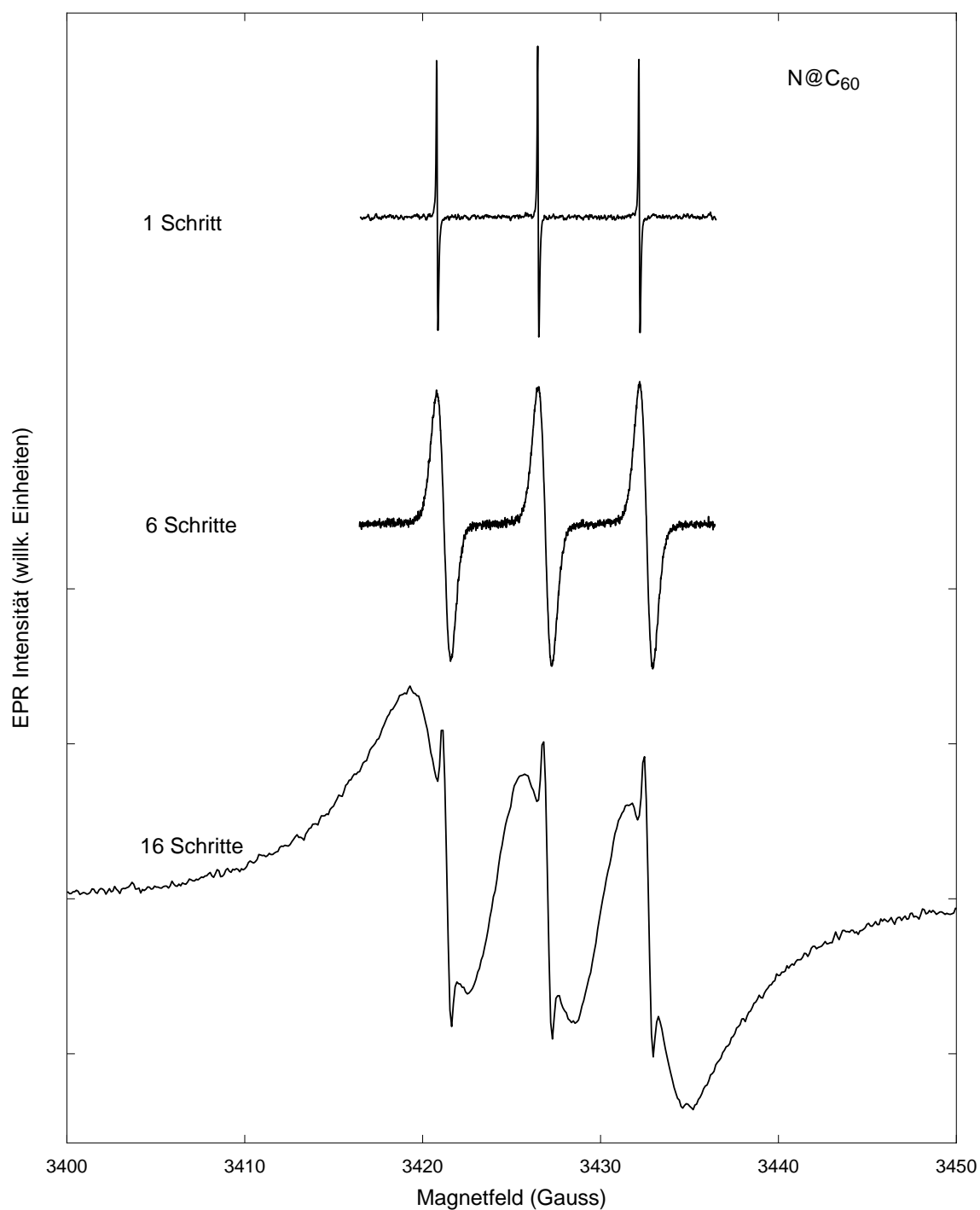


Abbildung 7.9: EPR-Festkörperspektren von $N@C_{60}$ nach mehrfacher Anreicherung. Die zusätzlichen schmalen Linien werden in Abschnitt 7.7 erklärt.

Dies führt zu einem anderen Vorfaktor gegenüber Gleichung 7.8. Der Beitrag der unlike-Spins ist gegeben durch:

$$\Delta\omega_{\text{unlike}}^2 = \frac{1}{3} \frac{\mu_0^2}{(4\pi)^2} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \sum_{k'} \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{jk'}}{r_{jk'}^6} \quad (7.9)$$

Die Summation wird über alle Spinzentren $S_{k'}$ ausgeführt, die einen Spin I_j umgeben. γ_I und γ_S symbolisieren die gyromagnetischen Verhältnisse der beiden Spins S und I . Das zweite Moment berechnet sich aus der Summe der dipolaren Kopplungen der like- und der unlike-Spins.

$$M_2 = \Delta\omega_{\text{like}}^2 + \Delta\omega_{\text{unlike}}^2 \quad (7.10)$$

Für das N@C₆₀ ist die Berücksichtigung der unlike-Beiträge erforderlich, da sich die Resonanzfrequenzen aufgrund der Kernspinkonfiguration geringfügig unterscheiden.

Zur Berechnung der dipolaren Linienbreite des N@C₆₀ ist es erforderlich, die Beiträge der dipolaren Kopplung der unlike-Spins zu berücksichtigen. Diese Betrachtung ist analog zur Diskussion des beidseitig dotierten Dimers in Abschnitt 6.4.2 auf Seite 74. Ein Stickstoffatom (¹⁴N) hat einen Kernspin $I = 1$. Dieser Kernspin hat 3 Einstellmöglichkeiten zum äußeren Feld $m_I = -1, 0, 1$. Koppeln zwei Spinzentren über eine dipolare Wechselwirkung miteinander, so existieren drei mögliche Kernspinkonfigurationen. Die magnetischen Kernspinquantenzahlen der beiden Zentren sind entweder gleich, betragsgleich mit verschiedenen Vorzeichen oder verschieden im Betrag. Der Fall gleicher m_I (like spins) ist mit einem statistischen Gewicht von 1/3 realisiert. Das zweite Moment läßt sich für einen idealen N@C₆₀-Kristall unter Berücksichtigung der statistischen Gewichte nach Formel 7.11 berechnen. Da der Unterschied der Resonanzfrequenzen gering ist, setzt man $\gamma_I = \gamma_S$.

$$M_2 = \frac{1}{3} \Delta\omega_{\text{like}}^2 + \frac{2}{3} \Delta\omega_{\text{unlike}}^2 = \left(\frac{1}{3} \frac{3}{4} + \frac{2}{3} \frac{1}{3} \right) \frac{\mu_0^2}{(4\pi)^2} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}}{r_{jk}^6} \quad (7.11)$$

Für ein Pulver aus Kristalliten in zufälliger Orientierung läßt sich der Ausdruck $(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})$ über alle Orientierungen zu $\frac{4}{5}$ mitteln und man erhält:

$$M_2 = \frac{7}{15} \frac{\mu_0^2}{(4\pi)^2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{1}{r_{jk}^6} \quad (7.12)$$

In dieser Formel symbolisiert γ_I das gyromagnetische Verhältnis des freien Elektrons und I die Spin-Quantenzahl. Für das N@C₆₀ setzt man dafür die Elektronenspinquantenzahl $S = 3/2$ ein. Die Summe über $1/r_{jk}^6$ läßt sich in Abhängigkeit des Gittertyps in Einheiten der Gitterkonstanten (a_0) für ein kubisch primitives (sc) zu $8.4 a_0$ und für ein kubisch flächenzentriertes Gitter (fcc) zu $115.6 a_0$ berechnen. Das dazu verwendete Computerprogramm ist in Anhang D aufgelistet. C₆₀/N@C₆₀ kristallisiert unter Normalbedingungen

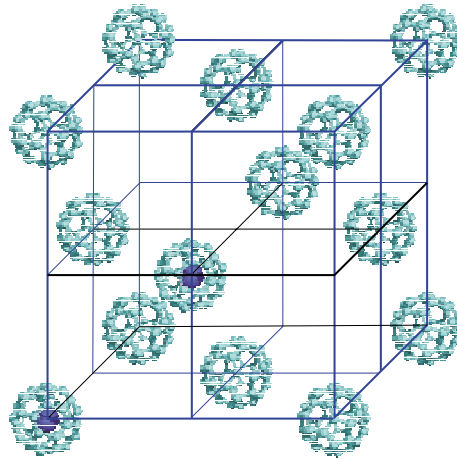


Abbildung 7.10: Schematische Darstellung der kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur (fcc) eines verdünnten N@C₆₀/C₆₀ Kristalls. Nur zwei Positionen sind darin mit EPR-aktiven N@C₆₀ Molekülen besetzt.

im fcc-Typ mit einer Gitterkonstanten von 1.42 nm. Daraus berechnet sich nun mit Gleichung 7.12 ein Wert von $2.63 \cdot 10^{18} \text{ rad}^2 \text{ s}^{-2}$ für das zweite Moment.

Nimmt man an, daß es sich bei der experimentell gemessenen EPR Linie um eine Gaussförmige Linie handelt, so besteht zwischen dem zweiten Moment M_2 und der Varianz (σ) des Gausslinie folgender Zusammenhang:

$$\sigma = \sqrt{M_2} \quad (7.13)$$

Da die peak-to-peak Linienbreite einer Gausslinie $\Delta B_{pp}^G = 2\sigma$ ist, erwartet man für ein voll besetztes fcc Gitter aus N@C₆₀ Molekülen eine peak-to-peak Linienbreite von 516 MHz. Von einem solchen 'reinen' N@C₆₀ ist das untersuchte System jedoch noch deutlich entfernt. Hat man einen Kristall vorliegen, bei dem nicht alle Positionen mit der EPR-aktiven Spezies besetzt sind, so bezeichnet man dies als *magnetisch verdünnten* Kristall. Man kann nun aus der dipolaren Linienbreite den Anteil der mit EPR-aktiven Spezies besetzten Zentren abschätzen, wenn man die Summe über alle Zentren in Gleichung 7.12 mit einem Faktor (c) multipliziert, der den Bruchteil der besetzten Zentren angibt und deshalb Werte zwischen Null und Eins annehmen kann. Die Linienbreite ist somit proportional zur Wurzel der Konzentration. Für große Verdünnungen ($c \ll 0.01$) zeigt sich jedoch eine direkte Proportionalität zwischen der Konzentration und der Linienbreite [Abr61]. Zu Beginn der Anreicherung lag die Konzentration mit $10^{-5} - 10^{-4}$ sicher im Bereich großer Verdünnungen und damit im Gültigkeitsbereich der direkten Proportionalität. Aus diesem Grund wurde aus der Linienbreite (ΔB_{pp}) unter der Annahme direkter Proportionalität die Konzentration (c) von N@C₆₀ in C₆₀ berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.11 dargestellt. Die Linienbreite steigt darin linear mit der Konzentration von N@C₆₀ in C₆₀ an. Für die 16-fach angereicherte Probe entnimmt man der Auftragung eine Konzentration

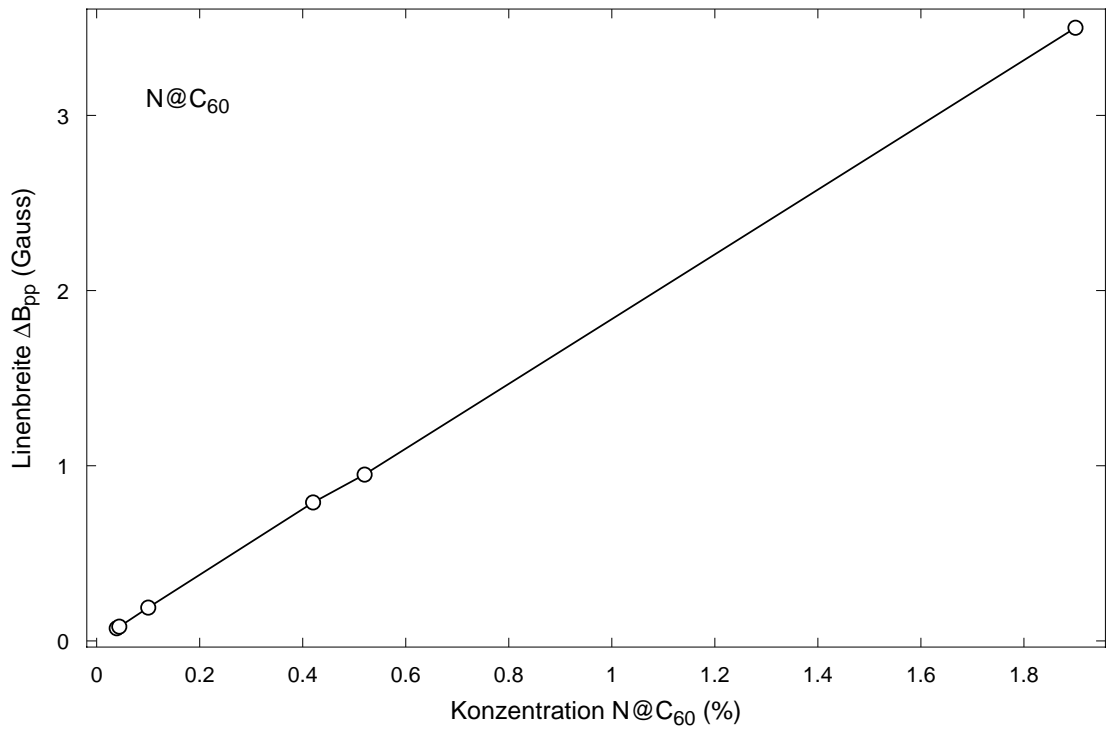


Abbildung 7.11: Aus der experimentellen Linienbreite berechnete Konzentration von N@C₆₀ in C₆₀ unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit der Linienbreite von der Konzentration (Grenzfall niedriger Konzentration).

von 1.9%. Diese Probe liegt damit am oberen Ende des Gültigkeitsbereichs der Näherung für große Verdünnungen. Wertet man die Linienbreite dieser Probe dagegen unter der Annahme einer \sqrt{c} -Abhängigkeit aus, erhält man eine Konzentration $c = 3 \cdot 10^{-4}$. Dieser Wert ist kleiner als die Konzentrationen aller anderen Proben und damit unphysikalisch. Aus diesem Grund wurde auch die höchste Anreicherungsstufe noch unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs ausgewertet. Aus dem experimentellen Spektrum (siehe Abb. 7.9, 16 Schritte) läßt sich die Linienbreite (ΔB_{pp}) zu 3.5 Gauss ablesen, woraus man die Konzentration von N@C₆₀ in C₆₀ zu 1.9 % errechnet.

Alternativ zur direkten Bestimmung der Gausschen Varianz aus der Linienbreite ΔB_{pp} kann man die Varianz ermitteln, indem man an das experimentelle Spektrum 4 Gaussfunktionen anpaßt. Dies ist in Abbildung 7.12 dargestellt. Dabei werden die 3 Linien des Stickstoffsystems durch drei Gaussfunktionen mit gleicher Varianz beschrieben. Die vierte Gaussfunktion berücksichtigt eine Verunreinigung, die im experimentellen Spektrum eine breite Linie unter der mittleren Linie verursacht. Eine solche paramagnetische Verunreinigung konnte auch bei nicht-angereicherten Proben in Festkörper-EPR Spektren beobachtet werden. Aus diesem Fit ergibt sich die Varianz der drei Hyperfeinlinien zu 2.1 Gauss. Dies entspricht einer Linienbreite ΔB_{pp}^G von 4.2 Gauss. Unter Annahme eines

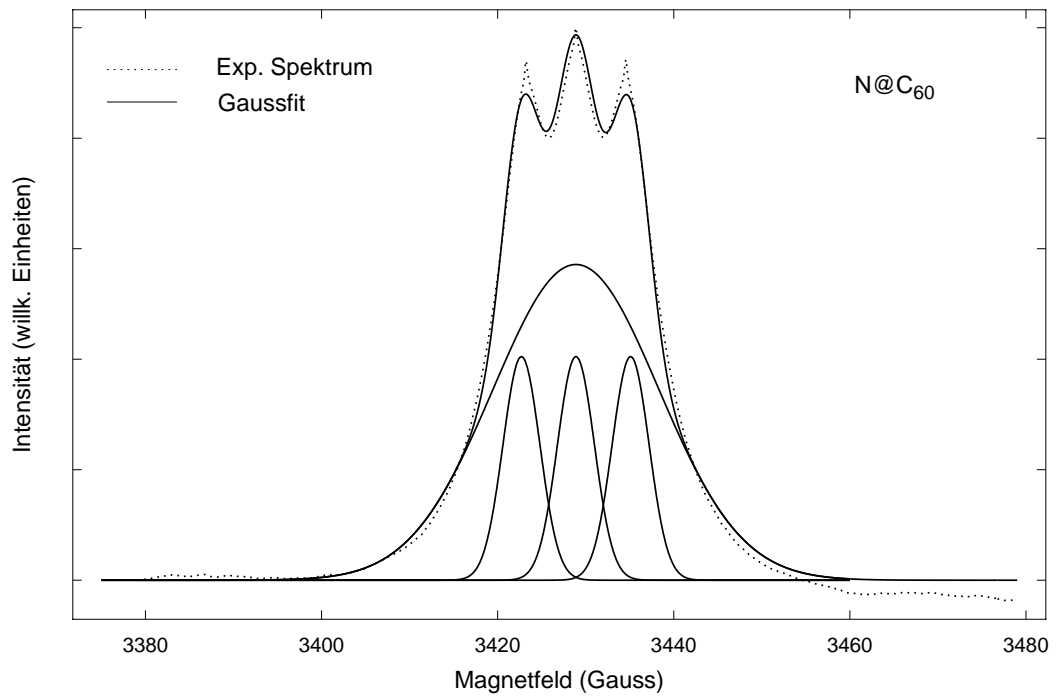


Abbildung 7.12: Bestimmung der Varianz (σ) der Hyperfeinlinien durch Anpassung von 4 Gaussfunktionen an das integrierte Spektrum.

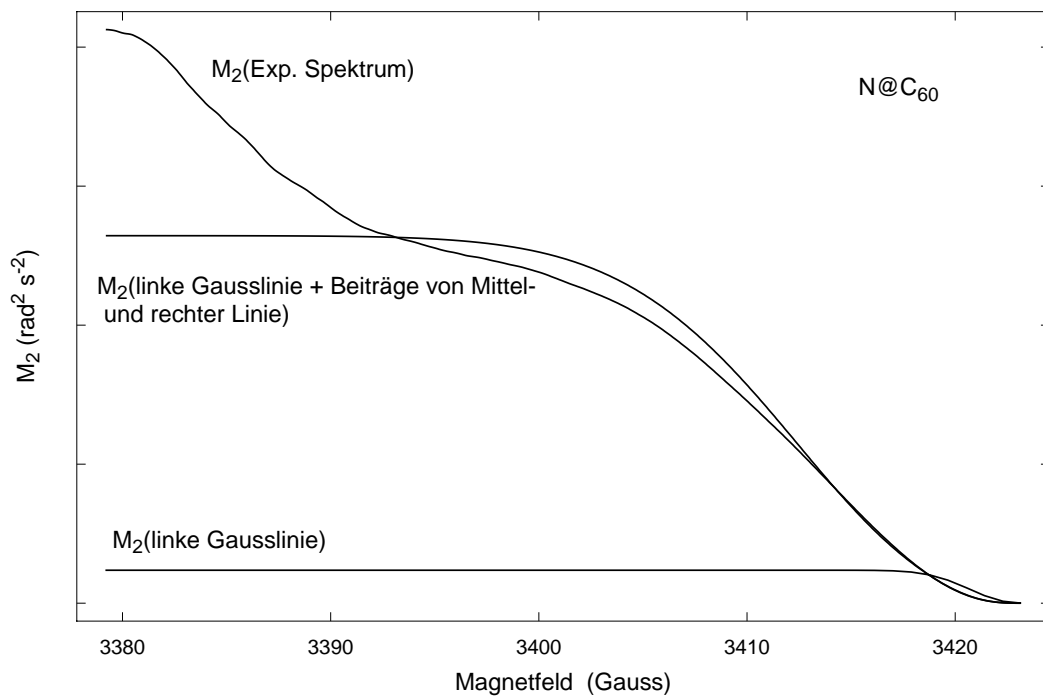


Abbildung 7.13: Direkte Berechnung der zweiten Momente. M_2 (Exp. Spektrum) zeigt die Berechnung ausgehend vom Maximum der linken Linie des experimentellen Spektrums (ω_0) in Richtung kleineren Magnetfelds. M_2 (linke Gausslinie + Beiträge von Mittel- und rechter Linie) zeigt den Verlauf des zweiten Moments unter Verwendung der zusammengesetzten Fitfunktion aus Abb. 7.12. M_2 (linke Gausslinie) zeigt den Verlauf von M_2 unter ausschließlicher Berücksichtigung der linken Gausslinie aus der Fitfunktion.

linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und zweitem Moment ergibt sich daraus eine Konzentration von 2.3 %. Dieser Wert von 2.3 % für die Konzentration ist genauer als der Wert, der direkt aus ΔB_{pp} ermittelt wurde, da die Überlagerung mit der breiten Untergrundlinie die Extrema der Tieffeldlinie zu nahe beieinander erscheinen läßt.

Alternativ dazu läßt sich das zweite Moment nach Formel 7.14 direkt berechnen. Dabei symbolisiert $f(\omega)$ die Verteilungsfunktion, die durch das experimentelle oder simulierte Spektrum definiert wird. Die Integration beginnt im Maximum der Linie (ω_0) und endet idealerweise so weit außen, daß sich der Wert für M_2 nicht mehr ändert (ω_e).

$$M_2 = \frac{\int_{\omega_0}^{\omega_e} (\omega - \omega_0)^2 f(\omega) d\omega}{\int_{\omega_0}^{\omega_e} f(\omega) d\omega} \quad (7.14)$$

Berechnet man das zweite Moment der linken Linie nun direkt aus dem integrierten experimentellen Spektrum in Abbildung 7.12 so erhält man $2 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-2}$. Die Berechnung aus dem experimentellen Spektrum ist sehr empfindlich gegenüber Störungen der Basislinie, weshalb eine mehrfache Basislinienkorrektur vorgenommen wurde. Diese Störungen kann man eliminieren, indem man statt des experimentellen Spektrums die zusammengesetzte Fitfunktion aus Abbildung 7.12 zur Berechnung verwendet. Man erhält damit einen Wert für das zweite Moment von $1.3 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-2}$. Doch auch hier verfälschen noch Beiträge der rechten Linie, der Zentrallinie und der breiten Untergrundlinie, das Ergebnis. Idealerweise möchte man jedoch das zweite Moment einer Einzellinie bestimmen. Die Fitfunktion läßt sich nun in die Summe aus vier Gausslinien zerlegen und man kann das zweite Moment der linken Linie berechnen. Man erhält dafür einen Wert von $1.2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-2}$, woraus man unter Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Linienbreite und Konzentration eine Konzentration von 2.1 % ermitteln kann. Stellt man die Frage, wie sich das System verändern wird, wenn die Konzentration von N@C₆₀ im C₆₀ Kristall 10 % überschreitet, so findet man zuerst N@C₆₀ Zentren, in deren direkter Nachbarschaft sich genau ein weiteres N@C₆₀ befindet. Man kann dies als Paarbildung bezeichnen. Ein besonders interessantes vergleichbares System stellt hier das beidseitige dotierte Fullerendimer N@C₆₀-N@C₆₀ dar, welches in Kapitel 6.4 vorgestellt wurde. In einem solchen beidseitig dotierten Fullerendimer besteht eine definierte Anordnung der dotierten Käfige auf molekularer Ebene. Befindet sich das beidseitig dotierte Dimer in einem 'verdünnten' Kristall aus ungefüllten Dimeren, kann man exklusiv die Wechselwirkung zwischen den beiden Spin-Zentren untersuchen. In einem N@C₆₀/C₆₀ Kristall dagegen sind die Positionen statistisch besetzt. Während der Abstand der beiden Stickstoffatome im beidseitig dotierten Dimer etwa 850 pm betragen sollte, ist der Abstand im fcc-Kristall größer (1000 pm). Auch die lokale Symmetrie am Ort des Stickstoffatoms, die im Fall des Dimers maximal der Molekülsymmetrie D_{2h} entspricht, unterscheidet sich vom fcc-Kristall. Die lokale Symmetrie beträgt hier T_d. Die Wechselwirkung zwischen den beiden Stickstoffatomen ist jedoch nahezu dieselbe. Deshalb kann man die Ergebnisse auf einen angereicherten N@C₆₀/C₆₀ Kristall übertragen. Im EPR-Spektrum sollte sich eine Paarbildung durch ein über 60 Gauss breites und damit sehr intensitätsschwaches Linienmuster zeigen. Aufgrund des be-

grenzten Signal-Rausch Verhältnisses, das auf die geringe Substanzmenge von nur wenigen Mikrogramm zurückzuführen ist, wäre ein solches Linienmuster bei den EPR-Messungen wahrscheinlich nicht zu erkennen.

Betrachtet man zusammenfassend die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung der Konzentration des N@C₆₀ in C₆₀, so ist zu bedenken, daß bei allen Rechnungen eine Liniennorm nach Gauss angenommen wurde. Die echte Linienform ist jedoch bislang nicht bekannt. Weiterhin liegt die Konzentration der am höchsten angereicherten Probe im Bereich des Wechsels des Gültigkeitsbereichs der Formel zur Berechnung des zweiten Moments in der Näherung großer Verdünnungen. In dieser Näherung hängt das zweite Moment quadratisch von der Konzentration ab. Diese Abhängigkeit geht für hohe Konzentrationen in eine direkte Proportionalität über. Die Messergebnisse lassen sich gut mit einer linearen Abhängigkeit erklären, weshalb diese bei allen Rechnungen zugrundegelegt wurde. Die Bestimmung der Konzentration über die Anpassung der Gaussfunktionen sollte dabei ein besseres Ergebnis liefern, als die direkte Bestimmung der Linienbreite ΔB_{pp} , da bei der direkten Bestimmung die breite Untergrundlinie nicht berücksichtigt wird, die das Ergebnis beeinflusst. Die Konzentration der höchsten Anreicherungsstufe beträgt damit $2.1 \pm 0.3\%$.

7.7 Die schmalen Linien

Mit Erreichen der zehnten Anreicherungsstufe traten zusätzlich zum bekannten 3-Liniennmuster überraschend drei weitere schmale Linien im Zentrum der Hauptlinien auf. Dies ist Abbildung 7.14 gezeigt. Schmale Linien dieser Art können nur auftreten, wenn sich die dipolare Kopplung zwischen zwei Spinzentren ausmittelt. Dazu kann man sich 2 Modelle vorstellen.

1. Isolierte Cluster: Dazu stellt man sich einen idealen fcc-Kristall vor, bei dem ein N@C₆₀ regulär von 6 anderen N@C₆₀-Molekülen oktaedrisch umgeben ist. In diesem Fall sollten sich die dipolaren Beiträge der umgebenden N@C₆₀-Moleküle gerade aufheben und die EPR-Linien des zentralen N@C₆₀-Moleküls scharf erscheinen. Da der Kristall insgesamt aber nur 2 % N@C₆₀ enthält, ist diese Clusterbildung statistisch unwahrscheinlich. Aufgrund der hohen chemischen Ähnlichkeit zwischen C₆₀ und N@C₆₀ sollte das System ideale Mischkristalle bilden.
2. Dynamische Ausmittlung. Wenn einzelne Moleküle soviel Platz haben, daß sie sich durch Translation oder hopping-Prozesse umeinander bewegen können, mittelt sich die dipolare Kopplung ebenfalls heraus.

Die beiden Modelle sollten sich durch ein temperaturabhängiges Experiment unterscheiden lassen. Während sich ein dynamischer Prozess, wie Translation oder hopping durch Abkühlen ausfrieren lassen sollte, erwartet man für die Bildung von Clustern ein temperaturunabhängiges Verhalten. In Abbildung 7.14 ist das Ergebnis dieses temperatur-

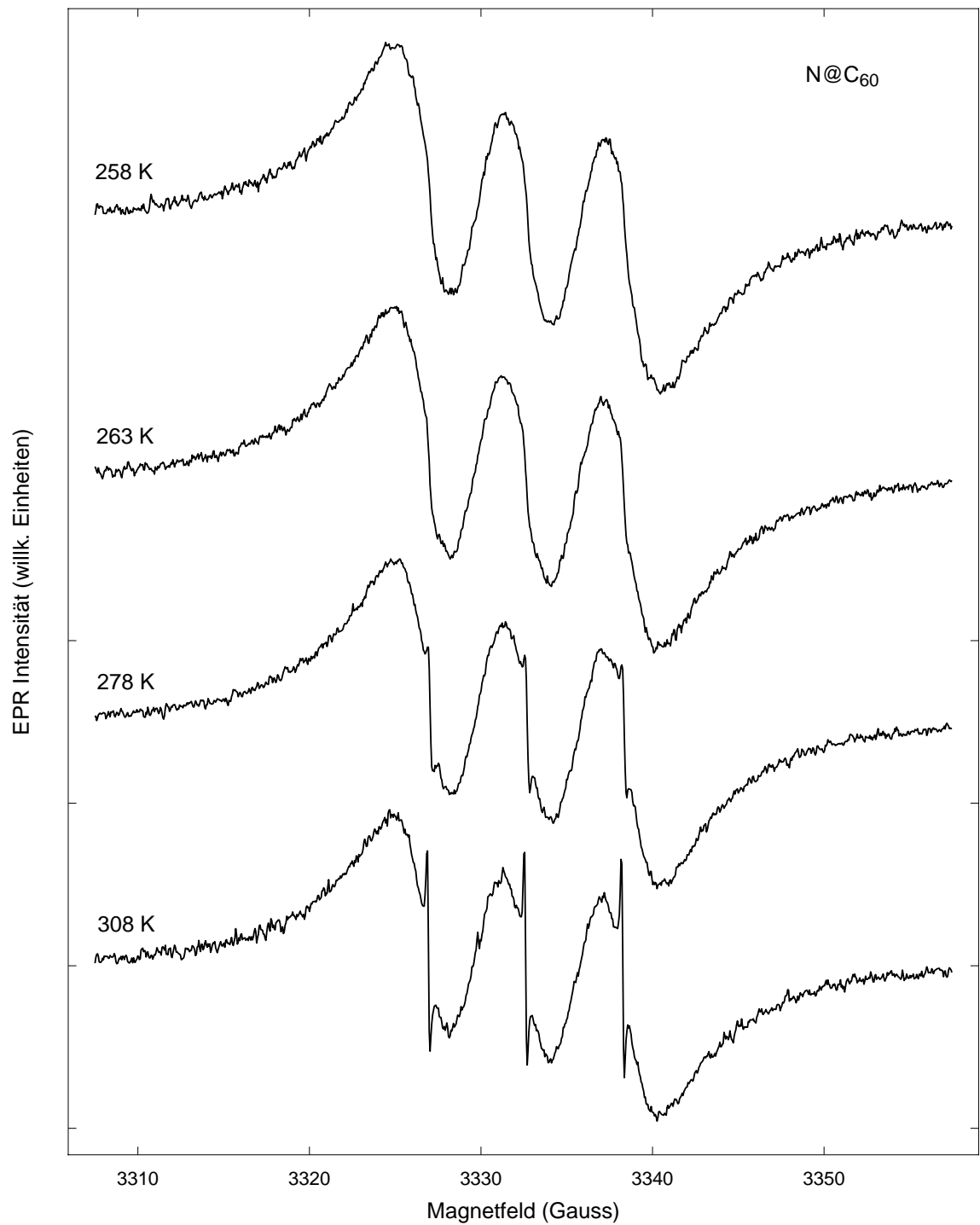


Abbildung 7.14: Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der schmalen Linien im EPR-Spektrum von N@C₆₀. Die Messungen wurden in Luft-Atmosphäre durchgeführt.

abhängigen Experiments dargestellt. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 258 K und 308 K durchgeführt. Aufgrund der Temperaturempfindlichkeit der Substanz wurden keine Messungen bei Temperaturen größer als 308 K durchgeführt. Während bei einer Temperatur von 258 K noch keine Nebenlinien erkennbar sind, läßt sich die Struktur bei 263 K bereits durch eine asymmetrische Schulter erahnen. Als echte Linien kann man sie ab 278 K identifizieren.

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß es sich um einen thermisch aktivierten Prozess handelt, da die Linien in einem relativ engen Temperaturbereich reversibel entstehen und verschwinden. Vorstellbar wäre, daß sich ein kleiner Teil der gefüllten Moleküle auf der Oberfläche der Kristallite befindet und schnelle Reorientierungsbewegungen relativ zueinander ausführt, dh. auf der Oberfläche rollt. Auf der Oberfläche eines idealen Substrates bestehen nur geringe Barrieren für eine solche Rollbewegung. Da die Linien sehr schmal sind (163 mG), kann schon ein sehr geringer Anteil rollender Fullerene detektiert werden. Weiterhin vorstellbar wären hopping-Prozesse im Inneren des Kristalls, bei denen sich ein N@C₆₀-Molekül um ein anderes herumbewegt. Auch dies führt zur Ausmittlung der dipolaren Beiträge zur Linienbreite und auch eine solche Bewegung kann 'ausgefroren' werden. Für die Bewegung auf der Oberfläche spricht allerdings die Beobachtung, daß die Linien nach einigen Tagen irreversibel verschwinden. Da die Proben in Sauerstoffatmosphäre untersucht wurden, könnte eine Belegung oder Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit diese freie Beweglichkeit unterbinden. Damit würden die Linien verschwinden. Durch Auflösen der Probe und anschließendes Trocknen konnten die Linien mehrfach wieder erzeugt werden.

7.8 Die Anreicherung von N@C₇₀

Die Anreicherung des N@C₇₀ wurde in gleicher Weise wie die des N@C₆₀ durchgeführt. Nach der im ersten Schritt erfolgten Trennung der Käfige lag eine Lösung vor, die ein Gemisch aus C₇₀/N@C₇₀ und einer kleinen Menge C₇₀O enthielt. Als Trennparameter für die Anreicherung, die bereits in Abschnitt 7.3 vorgestellt worden sind, wurde ein Beginn des Sammelzeitintervalls von 55 s gewählt. Dieser Wert liegt zeitlich kurz hinter dem Maximum des mit dem UV-Detektor messbaren Absorptionssignals. Somit wurde die absolute Probenmenge bei jedem Durchlauf etwa halbiert. Während ein Durchlauf zu Beginn der Anreicherung mit einer absoluten Probenmenge von 350 mg N@C₇₀/C₇₀ etwa eine Woche betrug, dauerte ein Anreicherungsschritt nach 13 Durchläufen nur noch etwa 30 Minuten, nämlich die Zeit, die für eine Injektion erforderlich ist. Die absolute Probenmenge betrug zu diesem Zeitpunkt nur noch ca. 30 µg. Nach Abschluss einer Anreicherungsstufe wurde die Probe am Rotationsverdampfer eingeeengt, bis eine nahezu gesättigte Lösung mit einer Konzentration von ca. 10⁻³ M an N@C₇₀ erreicht war. Von dieser Lösung wurden 100 µl in eine Glaskapillare pipettiert und ein EPR Spektrum aufgenommen. Abbildung 7.15 zeigt exemplarisch die Tieffeldlinien einiger Proben, nach mehrfacher Anreicherung.

Da in dieser Darstellung die Intensitätszunahme durch die Anreicherung betrachtet werden soll, sind die Spektren gegeneinander verschoben. Sie würden im EPR-Spektrum alle bei der gleichen Feldposition auftreten. Die Feldachse gibt nur ein Maß für die Breite der Einzellinie. Der mittlere Anreicherungsfaktor betrug bei diesem Experiment 1.4. Er ist damit deutlich geringer als der ideale Anreicherungsfaktor von 3, der in Abschnitt 7.3 bestimmt worden war. Dieser Effekt ist auf die thermische Instabilität des $N@C_{70}$ bei der Erwärmung zur Lösungsmittelentfernung zurückzuführen. Außerdem führten Materialverluste bei der Präparation der EPR-Proben zu einer Verringerung des Anreicherungsfaktors. Wie auch bei der $N@C_{60}$ Anreicherung wurden einige der Lösungsproben an einer Hochvakuumanlage getrocknet und Festkörper EPR Spektren aufgenommen. Sie sind in Abbildung 7.16 gezeigt. Auch hier trat wieder der Effekt auf, daß bei höheren Anreicherungsstufen schmale Linien dem normalen Spektrum überlagert waren. Diese Linien waren von Stufe 8 bis 12 direkt nach dem Trocknen zu sehen, verschwanden jedoch nach einigen Tagen. Die 'zweite' schmale Linie im Spektrum der 11. Anreicherungsstufe ist ein Artefakt, der auf Instabilitäten der Mikrowellenfrequenz während der 12-stündigen Meßdauer zurückzuführen ist. Bei Stufe 13 und 14 traten keine schmalen Linien auf. Im Unterschied zur $N@C_{60}$ Anreicherung konnte hier keine deutliche Verbreiterung der Festkörper EPR Linien beobachtet werden. Die Ursache dafür konnte bislang nicht geklärt werden.

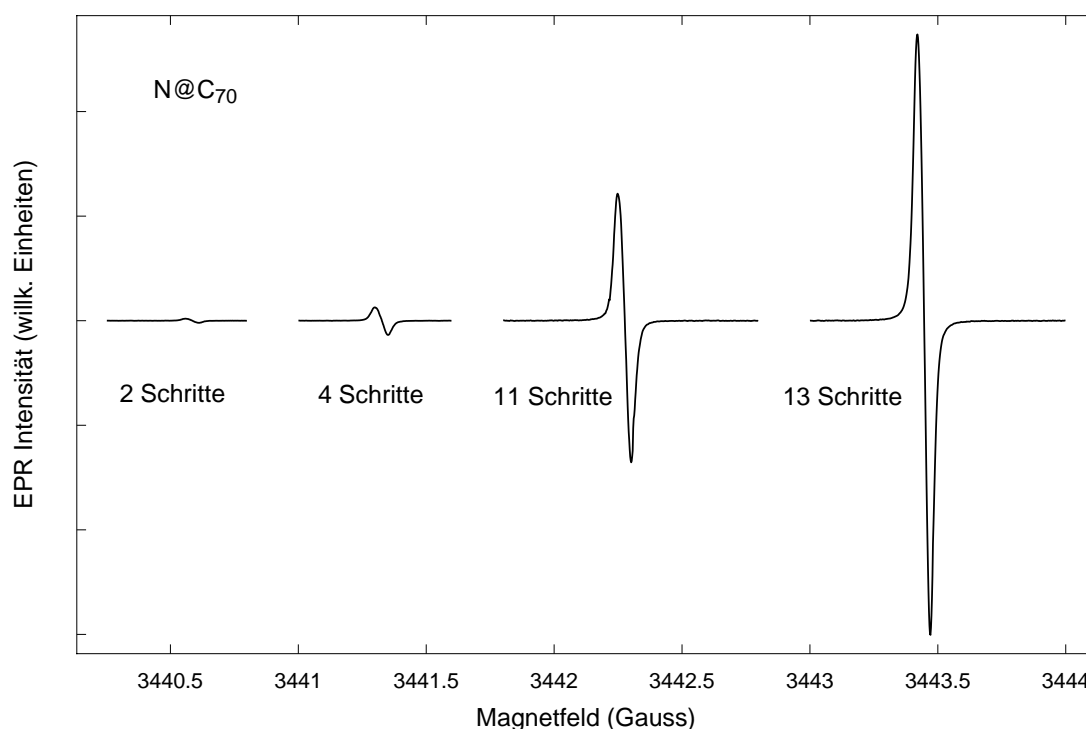


Abbildung 7.15: EPR Spektren der Tieffeldlinie von $N@C_{70}$ in Lösung bei verschiedenen Anreicherungsstufen.

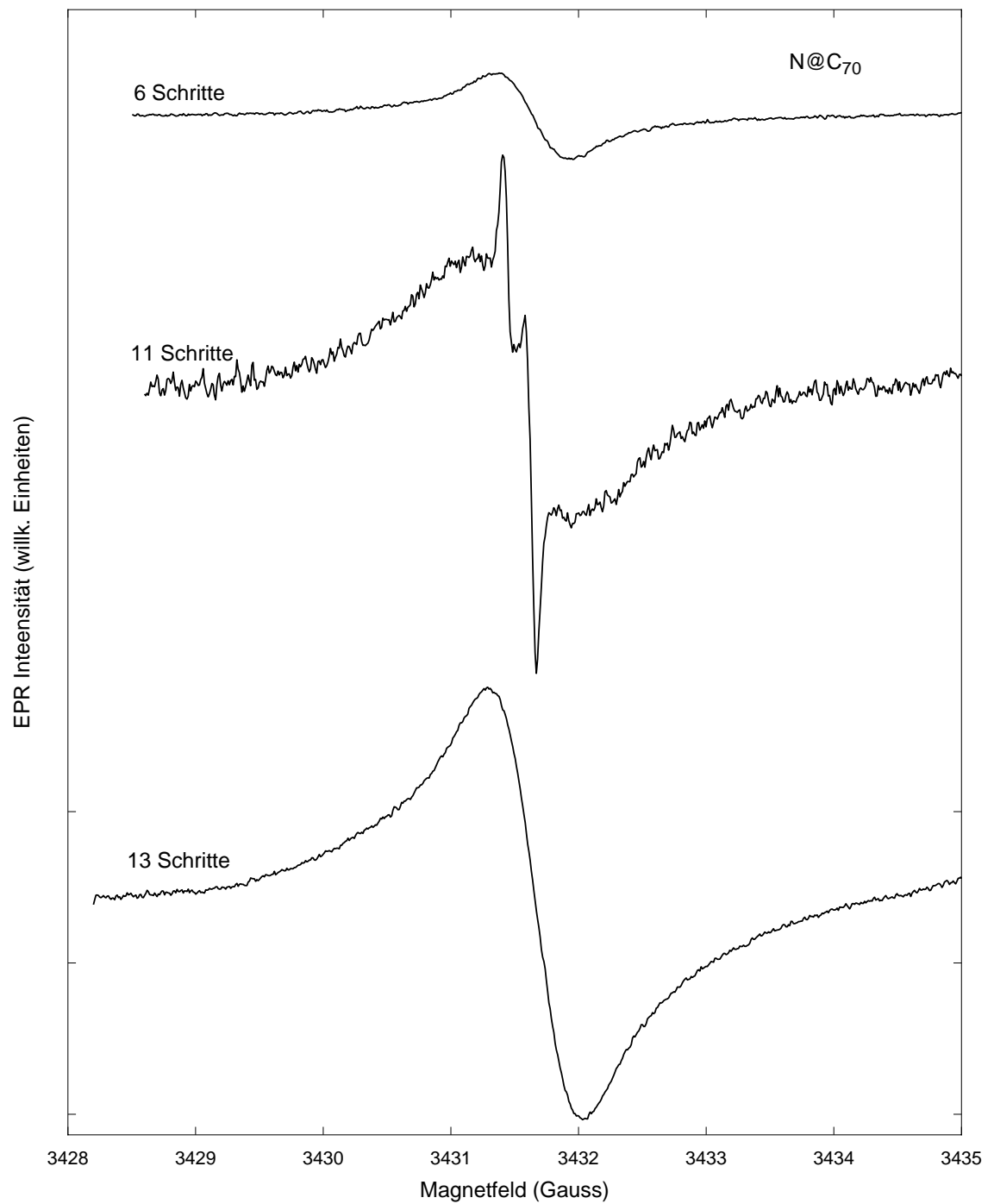


Abbildung 7.16: Festkörper EPR Spektren der Tieffeldlinie von $N@C_{70}$ verschiedenen Anreicherungsstufen. Die einzelne schmale Linie der 11-fach angereicherten Probe ist auf Instabilitäten der Mikrowellenfrequenz zurückzuführen.

Die Vorpeaks

Bei der Anreicherung des N@C₇₀ traten im Chromatogramm Signale bei Retentionszeiten von ca. 5 Minuten auf. Da sich diese Signale im Laufe der Anreicherung verstärkten, kam es zu Schaltfehlern, indem der Peaktrak-Detektor diese Signale fälschlicherweise als C₇₀-Peak erkannte und daraufhin das Injektions- und Sammelprogramm startete.

Anreichern können sich unerwünschte Substanzen, wenn man bei der Probenaufarbeitung Verunreinigungen einschleppt und diese mit der HPLC aufkonzentriert oder wenn sich C₇₀ während des chromatographischen Prozesses langsam umsetzt. Sollte C₇₀ unter diesen Bedingungen eine chemische Reaktion eingehen können, sollte dies auch mit N@C₇₀ möglich sein. Hier bietet es sich an, das Stickstoffatom als Sonde für strukturelle Veränderungen in der chemischen Umgebung einzusetzen. Wie Abbildung 7.18 zeigt, konnte für die Fraktionen F2 und F3 eine geringfügige Veränderung der isotropen Hyperfeinkopplungskonstante gefunden werden. Dies zeigt eine Deformation des Fullerenkäfigs an. Diese kann durch eine chemische Modifikation, die Bildung eines Mono- oder Multiaddukts, hervorgerufen werden. Dieser Effekt liegt mit 2 kHz für F2 und 9 kHz für F3 in der Größenordnung der Verschiebung von 11 kHz, die für das C_{2v}-N@C₆₁(COOEt)₂ im Vergleich zu N@C₆₀ gemessen wurde [Gru99]. Er ist sehr gering und erfordert höchste Präzision an die Stabilität und Homogenität des Magneten, ist aber eindeutig nachweis-

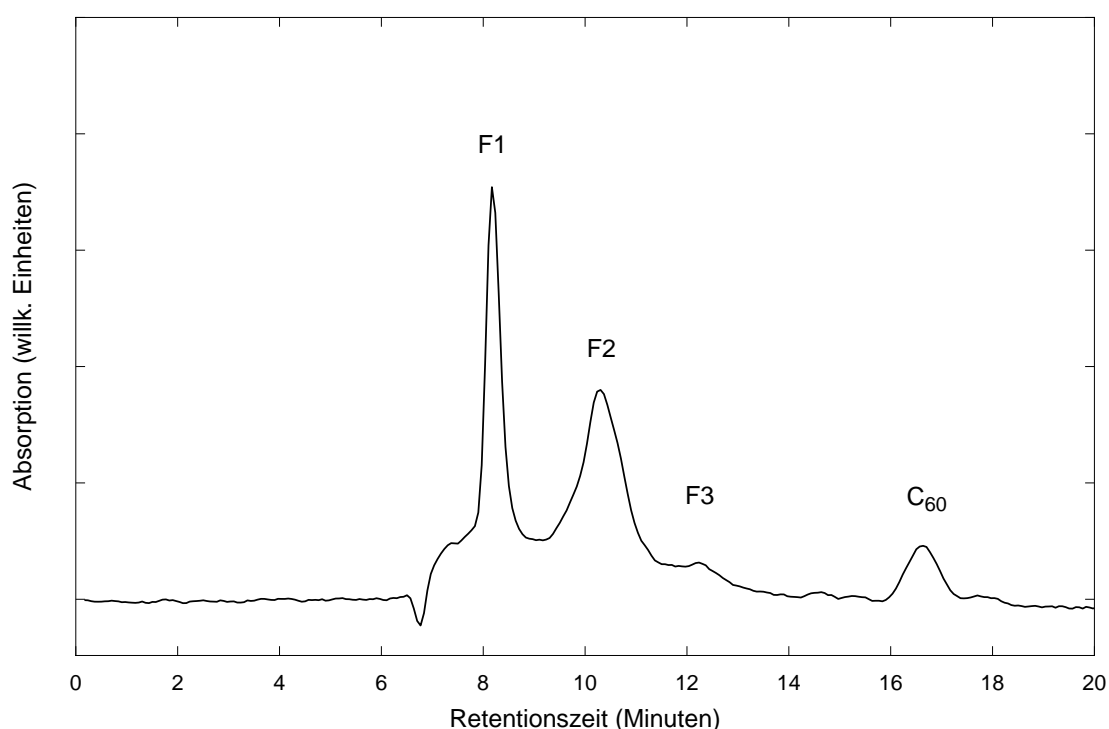


Abbildung 7.17: Chromatogramm der Vorpeaks bei der N@C₇₀-Anreicherung.

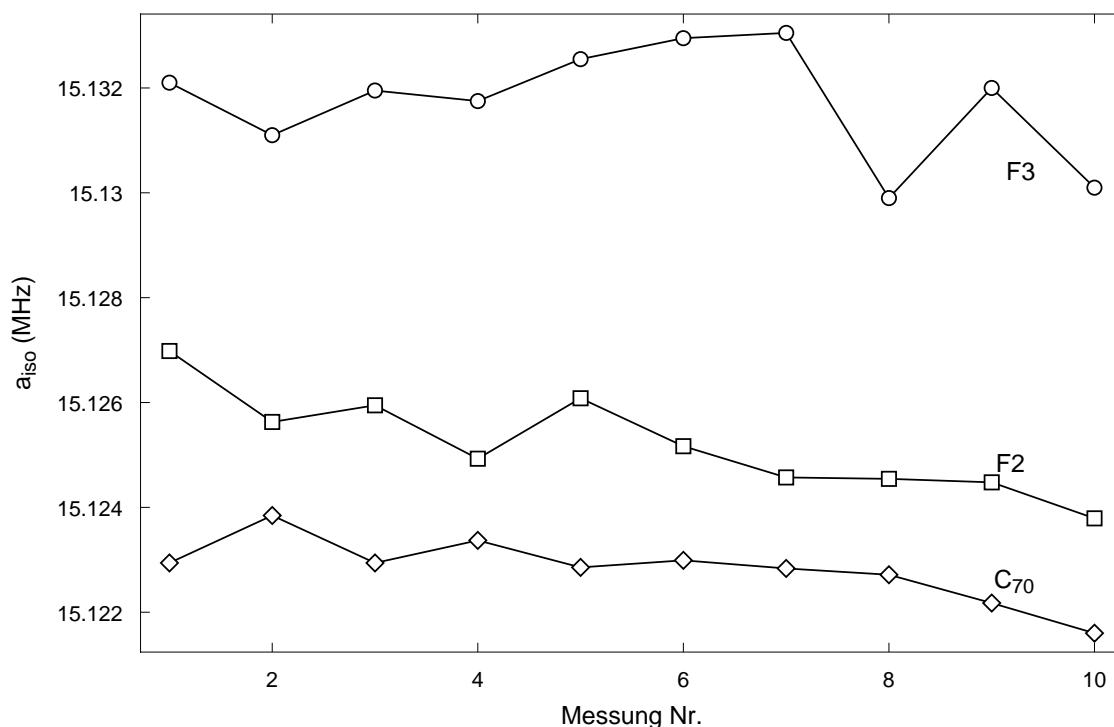


Abbildung 7.18: Messreihe zur Bestimmung der isotropen Hyperfeinkopplungskonstante der Verbindungen F2 und F3 im Vergleich zu N@C₇₀.

bar. Somit konnte gezeigt werden, daß es sich bei mindestens zwei der Vorpeaks um ein chemisch modifiziertes Fulleren C₇₀ handelt. Die Identität der Substanz konnte jedoch bislang nicht geklärt werden.

7.9 Zusammenfassung

Während bislang die Untersuchungen stickstoffendohedraler Verbindungen mit sehr geringen Konzentrationen auskommen mussten, hat diese Arbeit gezeigt, daß es möglich ist, die stickstoffendohedralen Fullerene N@C₆₀ und N@C₇₀ in den Prozentbereich anzureichern. Durch eine Kombination von UV- und EPR-Detektion war es möglich, ein Chromatogramm zu rekonstruieren, aus dem die Retentionszeit von N@C₆₀ bzw. N@C₇₀ bestimmt werden konnte. Mit den gewonnenen Daten ist es möglich, die Trennparameter Anreicherung und Substanzerhalt bewusst zu kontrollieren. Bislang bereitete die Bestimmung absoluter Konzentrationen des N@C₆₀ große Schwierigkeiten, da man auf die Verwendung von Spinstandards angewiesen war. Durch die Auswertung der dipolaren Linienverbreiterung konnte ein alternativer Bestimmungsweg eröffnet werden. Die bei höheren Anreicherungen zu erwartende Paarbildung von N@C₆₀ Molekülen sollte ein interessantes System zur Untersuchung der zu erwartenden Feinstrukturaufspaltung sein.

Kapitel 8

ENDOR Spektroskopie an N@C₇₀

8.1 Einleitung

In den vorangegangenen Kapiteln wurde bereits auf die Bedeutung von Fullerenen als chemische Fallen hingewiesen. Fullerene bieten hier ideale Möglichkeiten zur Untersuchung intrinsischer Eigenschaften des Stickstoffs, deren direkte Beobachtung durch die fast völlige Abwesenheit von Wechselwirkungen mit der Umgebung möglich ist. Diese Untersuchungen wären sonst nur unter Ausschluß aller möglichen Reaktionspartner durchführbar. Dies ist nur unter extremen Bedingungen wie z.B. in Gasmatrizen bei sehr tiefen Temperaturen [Jen58] oder in Entladungsapparaturen [Ult60] zu realisieren. Bereits bei den Untersuchungen an N@C₆₀ fand man eine 50%-ige Erhöhung der Fermi-Kontakt Wechselwirkung im Vergleich zu einem freien Stickstoffatom [Alm96]. Dies deutet auf eine signifikante Kompression der atomaren Wellenfunktion hin. C₆₀ ist jedoch nahezu kugelsymmetrisch. Aus diesem Grund verschwinden die anisotropen Beiträge der Hyperfeinkopplung und der elektrische Feldgradient. Die ENDOR Spektren von N@C₆₀ sind daher auch im Festkörper schmal wie Lösungsspektren, bei denen anisotrope Wechselwirkungen generell ausgemittelt sind [Alm96]. Erst bei tiefen Temperaturen treten durch Kristalldefekte Abweichungen von der kubischen Symmetrie und damit Pulverlinien auf [Wei99]. C₇₀, dessen inneres freies Volumen etwa gleich groß wie das des C₆₀ ist, besitzt eine ausgezeichnete lange Achse und gehört damit der Punktgruppe D_{5h} an. Untersuchungen am N@C₇₀ sollten deshalb den Einfluß einer nicht kubischen Umgebung auf die Wellenfunktion von Stickstoff zeigen.

8.2 Experimentelles

Die Endor Messungen wurden mit einem Elexsys E580/680 Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Für Messungen im X-Band (9.5 GHz) stand eine ENDOR-Meßeinheit (Bruker E 560 P) zur Verfügung. Im W-Band (95 GHz) wurde ein Resonator eingesetzt, der von Dr. Hanno Käß in Zusammenarbeit mit Prof. Thomas Prisner entwickelt worden war. Dazu wurden in einen eisenfreien Messingzylinder Schlitze gesägt, durch die die Radiowellen in den Resonator eintreten konnten. Die Ankopplung an die Mikrowelle

blieb dabei unverändert. Bei der Wahl der Schlitzbreite mußte ein Kompromiß eingegangen werden. Einerseits sollte das Einstrahlen einer Radiofrequenz von 30 MHz effizient sein. Zu diesem Zweck sind möglichst breite Schlitzte günstig. Andererseits sollte der Verlust an Mikrowellenenergie möglichst gering sein, was am besten mit kleinen Schlitzten erreicht werden kann. Durch Polieren und eine Goldbeschichtung der inneren Oberfläche des Resonators konnte eine Güte erreicht werden, die einem unmodifizierten Resonator gleichkommt. Die Radiofrequenz wurde von einem Spulenpaar erzeugt, welches den Resonator umgab und auf jeder Seite 4 Wicklungen aufwies. Die Radiofrequenzleistung wurde von einem Festkörper-NMR-Verstärker der Firma Dressler (Modell LPPA 10030 LF) erzeugt, der eine Leistung von bis zu 2.5 kW in einem Frequenzbereich von 1 bis 110 MHz erbringen kann.

Die N@C₇₀ Proben wurden mittels HPLC von Verunreinigungen gereinigt und in einem vierstufigen HPLC-Prozeß angereichert. Anschliessend wurden die Proben aus CS₂ Lösung kristallisiert, da direkte Kristallisation aus Toluollösung zum Einschluß von Toluol in der Pulvermatrix führt. Durch Hyperfeinkopplungen mit den Protonen des Toluols können Linienverbreiterungen entstehen. Die Pulverproben wurden über Nacht an einer Hochvakuumapparatur ($p < 10^{-5}$ mbar) getrocknet und abgeschmolzen.

8.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 80 K ausgeführt, da bei dieser Temperatur Reorientierungsbewegungen des C₆₀ und auch des C₇₀ ausgefroren sind. Außerdem ermöglicht dies einen direkten Vergleich mit den ENDOR-Messungen am N@C₆₀ von Weiden *et al.* [Wei99], die ebenfalls bei dieser Temperatur ausgeführt wurden.

Zunächst wurde ein Spektrum von N@C₇₀ im X-Band aufgenommen, welches in Abbildung 8.1 gezeigt ist. Abgebildet sind die beiden Linien der $m_s = \pm 1/2$ Übergänge und zum Vergleich darüber die entsprechenden Linien des N@C₆₀ Systems. Die Linien des N@C₆₀ Linien sind extrem schmal (FWHM: 4 kHz) und frei von für Pulverspektren typische Linienverbreiterungen durch anisotrope Beiträge der dipolaren Hyperfein- und Quadrupolkopplung. Bei den Linien des N@C₇₀ erkennt man diese Beiträge dagegen deutlich. Im Festkörper ist auch beim N@C₆₀ die lokale Symmetrie am Kernort des Stickstoffs geringer als kubisch. Die Fernordnung im N@C₆₀/C₆₀ Kristall führt zu geringen Deformationen des Käfigs, die aber zu klein sind, um sie über eine Hyperfeinwechselwirkung abzubilden. Im Fall des N@C₇₀ ist schon die molekulare Symmetrie geringer als kubisch. Daraus resultiert eine starke Deformation der atomaren Spinverteilung, die sich über die Hyperfeinwechselwirkung messen läßt. Ebenfalls in dieser Abbildung eingetragen ist eine Simulation mit einer isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten a_{iso} von 15.12 MHz. Anisotrope Beiträge wurden bei dieser Simulation nicht berücksichtigt. Aufgrund des begrenzten Signal/Rausch-Verhältnisses wurden die vier Linien des ENDOR-Spektrums einzeln gemessen und in Abbildung 8.2 zusammengefügt. Die ENDOR-Frequenzen ν_{ENDOR} lassen

sich im isotropen Fall nach folgender Beziehung berechnen, wobei ν_I die freie Kernfrequenz beschreibt. Dabei wird sofort klar, daß für den Fall $m_S = 1/2$ und $a_{\text{iso}} > 2\nu_I$, eine ENDOR-Linie bei einer negativen Frequenz erscheinen müsste.

$$\nu_{\text{ENDOR}} = |\nu_I \pm a_{\text{iso}} m_S| \quad (8.1)$$

Diese Linie wird deshalb an der Null 'gespiegelt' und tritt bei 2.8 MHz auf. Somit liegen die beiden ENDOR-Linien der $m_s = \pm 1/2$ Übergänge bei 2.8 und 17.8 MHz, die der $m_s = \pm 3/2$ Übergänge bei 12.1 und 32.7 MHz.

Die Davies-Pulsfolge, die in Abschnitt 3.3.1 vorgestellt wurde, eignet sich sehr gut zur Beobachtung des Stickstoff-ENDOR-Signals, da die Hyperfeinkopplung ausreichend groß gegenüber der Anregungsbandbreite des ersten Pulses ist und eine selektive Anregung eines EPR-Übergangs somit leicht möglich ist. N@C₆₀ und N@C₇₀ besitzen jeweils 3 EPR Linien, die man im ENDOR-Experiment anregen kann.

Die Abbildungen 8.3 und 8.4 zeigen, wie sich die Wahl der Anregungslinie auf das ENDOR Spektrum auswirkt. Regt man die linke Linie an, erhält man als ENDOR-Signal die gestrichelte Kurve. Diese Anregung soll in Analogie zur Abbildung als $\nu_{\text{EPR}}^{(-1)}$ bezeichnet werden, da dieser EPR-Übergang unter Erhalt der magn. Kernspinquantenzahl $m_I = -1$

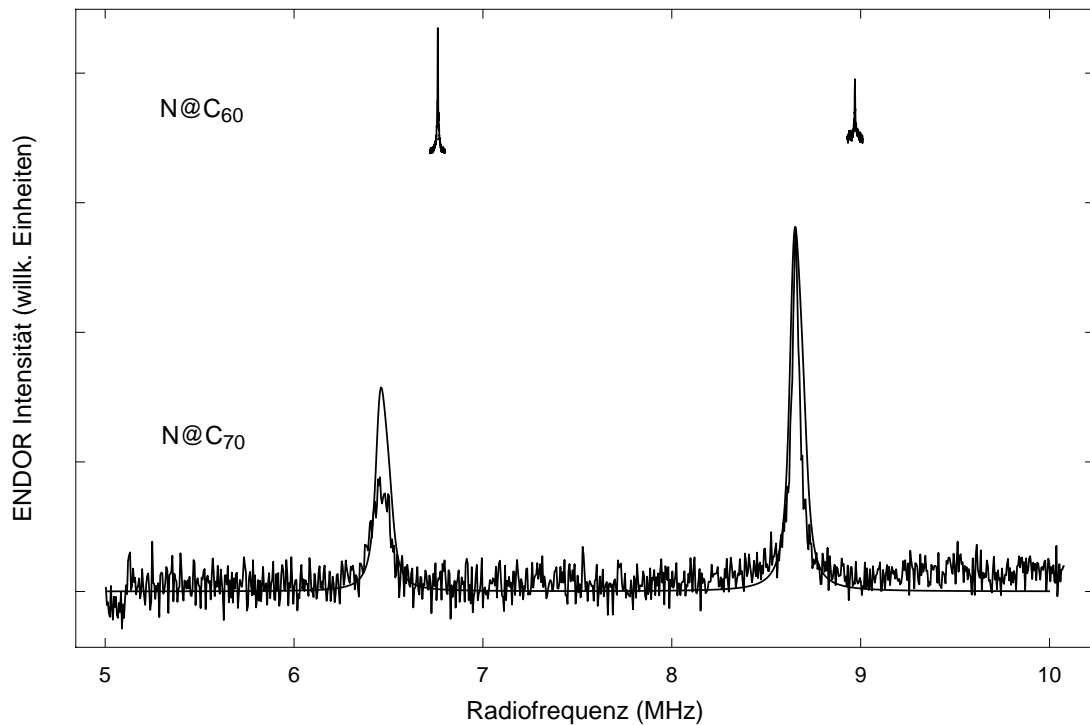


Abbildung 8.1: X-Band ENDOR Spektrum der $|m_S| = \frac{1}{2}$ Übergänge von N@C₆₀ und N@C₇₀. Die durchgezogene Linie ist eine Simulation mit $a_{\text{iso}} = 15.12$ MHz.

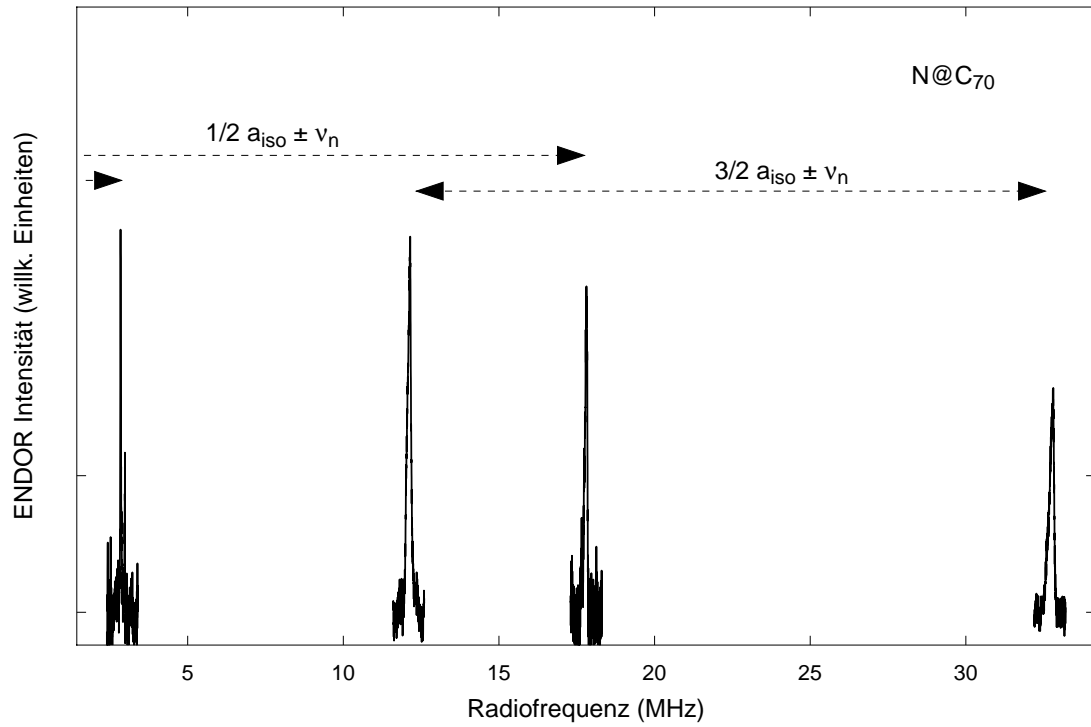


Abbildung 8.2: W-Band ENDOR Spektren der 4 Stickstofflinien von N@C₇₀ bei 80 K.

vollzogen wird. Regt man dagegen die rechte Linie an, erhält man die durchgezogenen Kurven. Die rechte Linie soll entsprechend als $\nu_{\text{EPR}}^{(+1)}$ bezeichnet werden, da dieser EPR-Übergang unter Erhalt der magn. Kernspinquantenzahl $m_I = +1$ erfolgt. Regt man die mittlere Linie ($\nu_{\text{EPR}}^{(0)}$) an, erhält man kein ENDOR-Signal. Man erkennt sofort, daß die Signale bei 2.8 und 12.1 MHz, die durch Anregung der $\nu_{\text{EPR}}^{(-1)}$ Linie aufgenommen wurden, deutlich breiter sind, als die durch Anregung der $\nu_{\text{EPR}}^{(+1)}$ Linie erzeugten Linien. Zur Diskussion dieses Effekts betrachtet man den Spin-Hamiltonoperator des Systems, wobei man Kopplungen mit den ¹³C-Atomen der Käfighülle hier vernachlässigen kann, da sich nur eine sehr geringe Spindichte auf dem Käfig befindet. Außerdem kann man noch den Hyperfeinkopplungstensor, wie in Abschnitt 3.1.3 beschrieben, in eine isotrope Kopplungskonstante a_{iso} und den spurlosen Tensor \mathbf{A}_d aufteilen:

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} - \beta_n g_n \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{I}} + a_{\text{iso}} S I + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A}_d \cdot \hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{Q} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (8.2)$$

Berechnet man im Hochfeldlimit unter der Voraussetzung, daß die Quantisierung durch das äußere Magnetfeld ($\mathbf{B} \parallel z$) gegeben ist, die Übergangsfrequenzen, erwartet man unter Vernachlässigung von Effekten höherer Ordnung vier ENDOR-Linien. Diese sind in zwei Paaren angeordnet, die beiden Linien, die aus Übergängen zwischen den $|m_S| = \frac{1}{2}$ -Niveaus entstehen, und die beiden Linien der $|m_S| = \frac{3}{2}$ -Niveaus. Durch Anregung des Systems mit Mikrowellenpulsen geringer spektraler Breite (weiche Pulse) ist es möglich, selektiv die

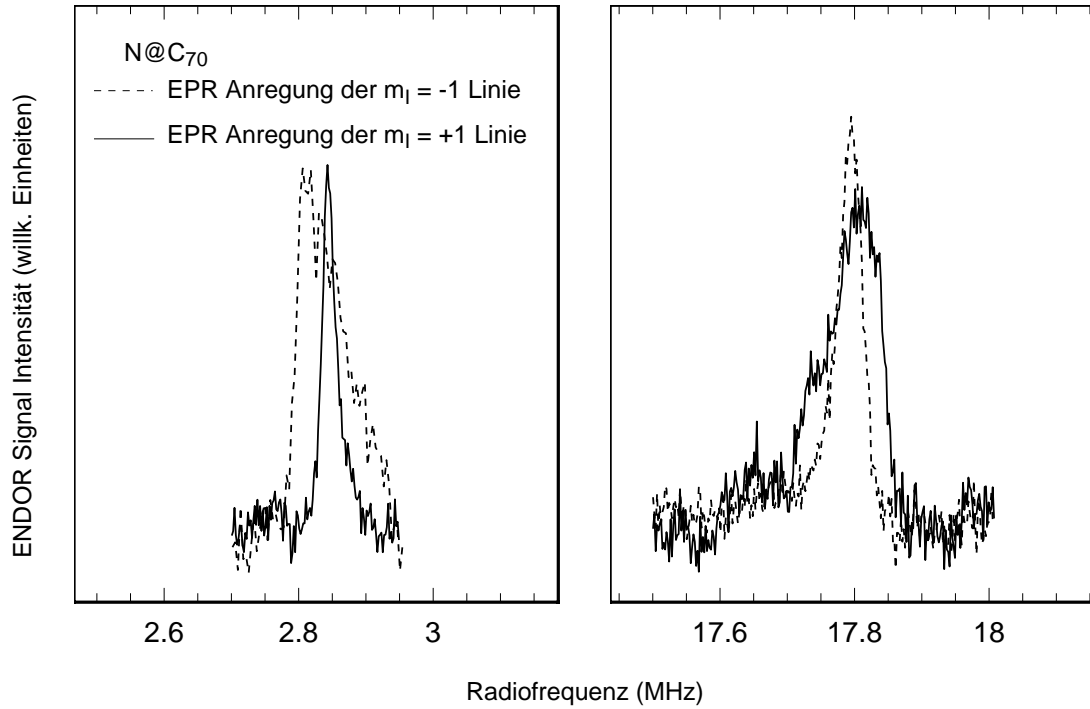


Abbildung 8.3: W-Band ENDOR Spektren der $m_S = \pm 1/2$ Niveaus gemessen bei 80 K.

$\nu_{\text{EPR}}^{(-)}$ -Linie oder die $\nu_{\text{EPR}}^{(+)}$ -Linie anzuregen. Je nach Wahl der Anregungslinie erwartet man die Frequenzen der beiden $|m_S| = \frac{1}{2}$ -ENDOR Linien bei den folgenden Frequenzen.

$$\begin{aligned} \nu_{(m_I=+1, m_{I'}=0)} &= \left| \pm \frac{1}{2} (a_{\text{iso}} + A_{zz}^{\text{lok.}}(\theta, \phi)) + \frac{3}{2} Q_{zz}^{\text{lok.}}(\theta, \phi) - \nu_n \right| \\ \nu_{(m_I=-1, m_{I'}=0)} &= \left| \pm \frac{1}{2} (a_{\text{iso}} + A_{zz}^{\text{lok.}}(\theta, \phi)) - \frac{3}{2} Q_{zz}^{\text{lok.}}(\theta, \phi) - \nu_n \right| \end{aligned} \quad (8.3)$$

Die Kopplungskonstanten A_{zz} und Q_{zz} erhält man, wenn man die entsprechenden Tensoren, die in ihrem lokalen Eigensystem diagonal sind, in das Laborsystem transformiert. Sind die Tensoren spurlos und von axialer Symmetrie, führt die Transformation zu:

$$\begin{aligned} Q_{zz} &= \frac{1}{2} Q_{zz}^{\text{lok.}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ A_{zz} &= \frac{1}{2} A_{zz}^{\text{lok.}} (3 \cos^2 \theta - 1) \end{aligned} \quad (8.4)$$

Daraus erhält man:

$$\begin{aligned} \nu_{(m_I=+1, m_{I'}=0)} &= \left| \left(\pm \frac{1}{2} A_{zz} + \frac{3}{2} Q_{zz} \right) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \pm \frac{1}{2} a_{\text{iso}} - \nu_n \right| \\ \nu_{(m_I=-1, m_{I'}=0)} &= \left| \left(\pm \frac{1}{2} A_{zz} - \frac{3}{2} Q_{zz} \right) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \pm \frac{1}{2} a_{\text{iso}} - \nu_n \right| \end{aligned} \quad (8.5)$$

Ähnliche Ausdrücke erhält man für die $|m_S| = \frac{3}{2}$ Übergänge, wenn man $\frac{1}{2}(a_{\text{iso}} + A_{zz})$ durch $\frac{3}{2}(a_{\text{iso}} + A_{zz})$ ersetzt. In Gleichung 8.5 kann man nun erkennen, warum man durch die Wahl der Anregungslinie die Breite des ENDOR-Signals beeinflussen kann. Bei Anregung der $\nu_{\text{EPR}}^{(+1)}$ Linie detektiert man die Summe aus Hyperfeinkopplung und Quadrupolkopplung und bei Anregung der $\nu_{\text{EPR}}^{(-1)}$ -Linie die Differenz der beiden Wechselwirkungen. Außerdem kann man sehen, daß die mittlere Breite des Pulvermusters bei den $|m_S| = \frac{3}{2}$ Linien etwa um einen Faktor 3 größer ist als bei den $|m_S| = \frac{1}{2}$ Linien. Für zwei der $|m_S| = \frac{1}{2}$ Linien beobachtet man fast eine vollständige Auslöschung der Pulververbreiterung, die eine exakte Aufspaltung in Pulververbreiterung und homogene Linienbreite ausschließt. Die merkliche Verringerung der homogenen Linienbreite der $|m_S| = \frac{1}{2}$ Übergänge läßt darauf schließen, daß eine Verteilung über die isotropen Kopplungskonstanten existiert. Die Tensorelemente A_{zz} und Q_{zz} lassen sich durch die Berechnung von Simulationen aus den experimentell gemessenen Spektren ermitteln. Dazu bestimmt man zunächst die Vorzeichen der beiden Tensorelemente. Quantenchemische Rechnungen am N@C₆₀ ergaben übereinstimmend eine von Null verschiedene Spindichte auf dem zentralen Stickstoffatom [Gru99, Mau97]. Diese Ergebnisse sind auf das N@C₇₀ System übertragbar und man kann daher die isotrope Kopplungskonstante $a_{\text{iso}} = 15.12$ MHz als positiv annehmen. In Abbildung 8.4 kann man an den $|m_S| = \frac{3}{2}$ Übergängen deutlich erkennen, daß das Maximum der Intensität an der Kante hoher Frequenz liegt. Dies zeigt eine anisotrope Hyperfeinkopplung mit einem

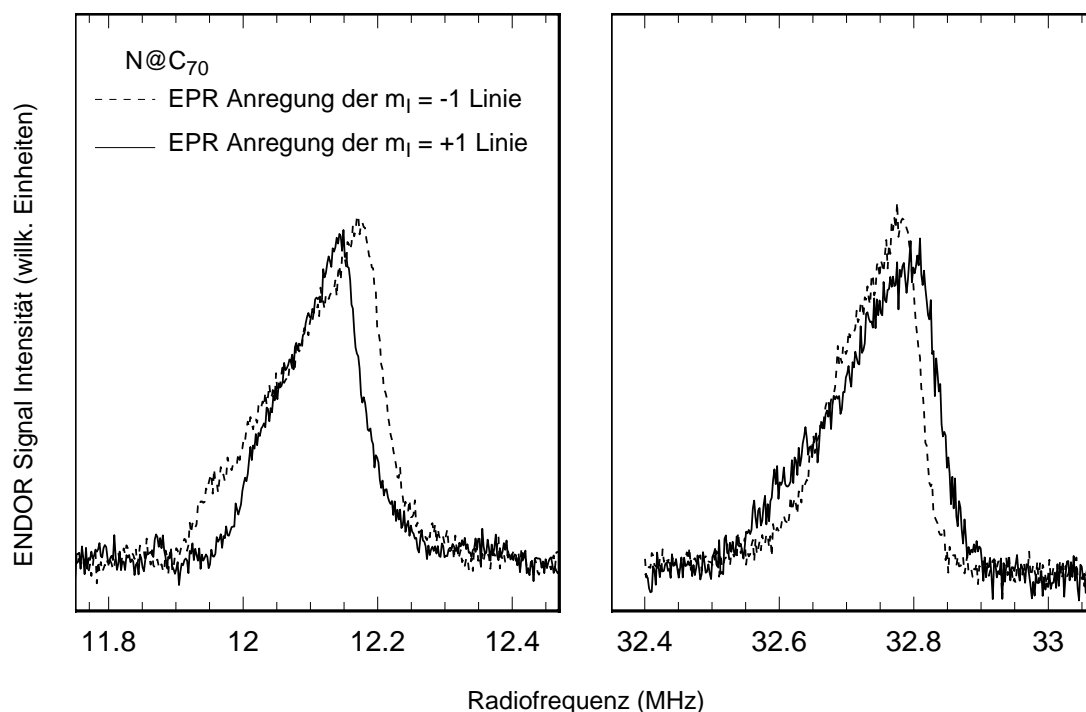


Abbildung 8.4: W-Band ENDOR Spektren der $m_S = \pm 3/2$ Niveaus gemessen bei 80 K.

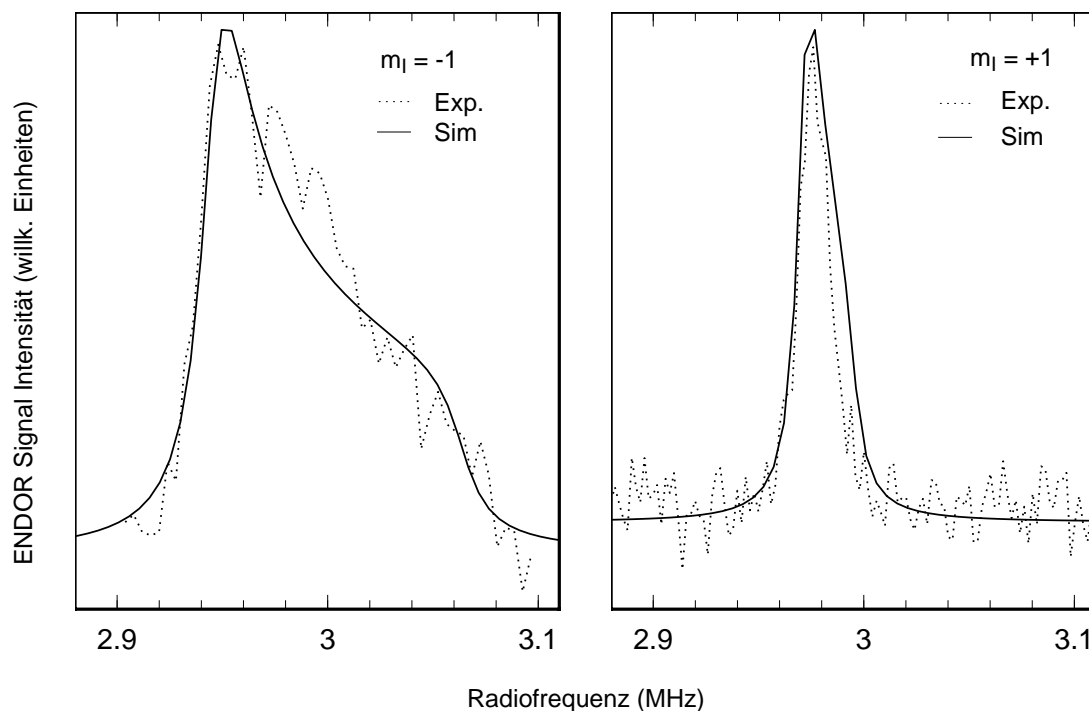


Abbildung 8.5: Vergleich der experimentellen Spektren mit einer Simulation für die ENDOR-Linie bei 2.8 MHz unter Anregung der $\nu_{\text{EPR}}^{(-1)}$ -Linie (links) und der $\nu_{\text{EPR}}^{(+1)}$ -Linie (rechts).

negativen Wert für A_{zz} an. Zur Bestimmung von Werten für A_{zz} und Q_{zz} wurden Pulver ENDOR-Spektren mit dem Programm *EPR-NMR* [Wei93] simuliert. Die Berechnung eines Pulver-Spektrums mit 5156 Orientierungen mit einer SUN kompatiblen Workstation (U1/170E) dauerte dabei ca. 90 Sekunden. Das Ziel der Simulationen war, einen einheitlichen Satz von Parametern A_{zz} und Q_{zz} zu finden, mit dem alle 4 ENDOR-Linien des $N@C_{70}$ sowohl unter Anregung der $\nu_{\text{EPR}}^{(-1)}$ -Linie als auch unter Anregung der $\nu_{\text{EPR}}^{(+1)}$ -Linie beschrieben werden können. Dies gelingt am besten mit $A_{zz} = -94$ kHz und $Q_{zz} = 21$ kHz. Jedoch gibt es Ausnahmen, die im folgenden diskutiert werden. Abbildung 8.5 zeigt den Vergleich der gemessenen und gerechneten Spektren der $|m_S| = \frac{1}{2}$ -Übergänge bei 2.8 MHz. Man erkennt deutlich, daß sich die Linienformen sehr gut durch die Simulation reproduzieren läßt. Die homogene Linienbreite wurde dabei mit 20 kHz angenommen. Zur Simulation der $|m_S| = \frac{3}{2}$ -Übergänge muß man eine homogenen Linienbreite von 40 kHz annehmen, da die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante einer Verteilung unterliegt. Bei der Simulation des $|m_S| = \frac{3}{2}$ -Übergangs bei 12 MHz in Abbildung 8.6 zeigt sich, daß das experimentelle Spektrum nur schlecht mit der Simulation mit $A_{zz} = -94$ kHz und $Q_{zz} = 21$ kHz übereinstimmt.

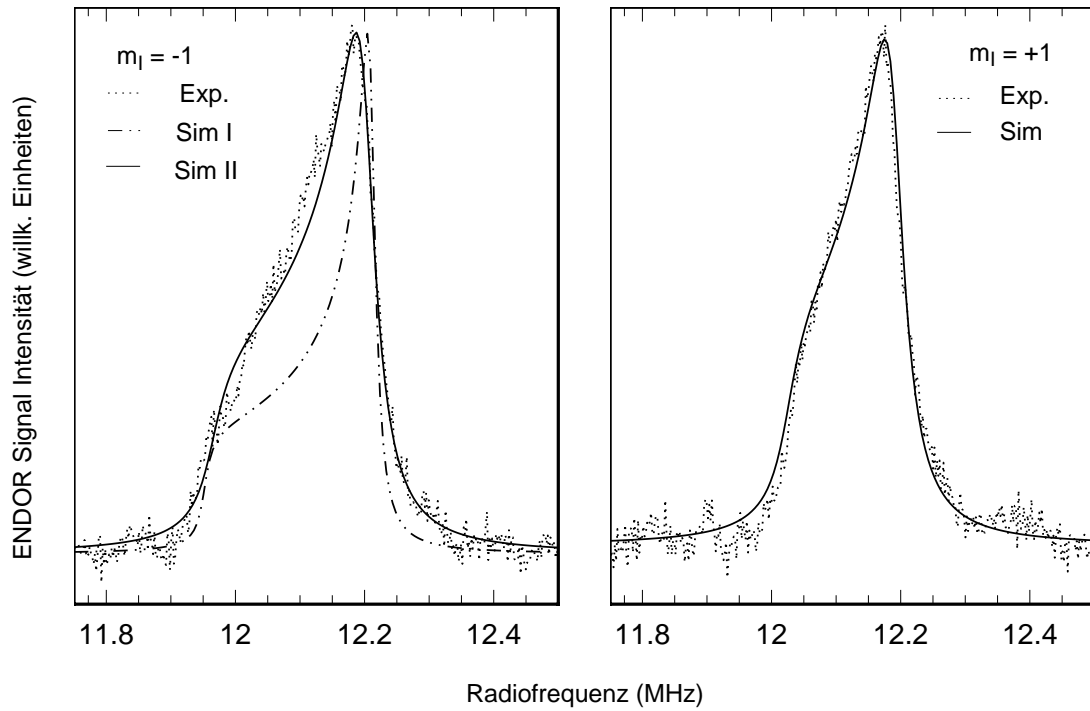


Abbildung 8.6: Vergleich der experimentellen Spektren mit einer Simulation $A_{zz} = -94$ kHz und $Q_{zz} = 21$ kHz (Sim I) und $A_{zz} = -84$ kHz und $Q_{zz} = 21$ kHz (Sim II) für die ENDOR-Linie bei 12 MHz unter Anregung der $\nu_{\text{EPR}}^{(-1)}$ -Linie (links) und der $\nu_{\text{EPR}}^{(+1)}$ -Linie (rechts) mit $A_{zz} = -94$ kHz und $Q_{zz} = 21$ kHz.

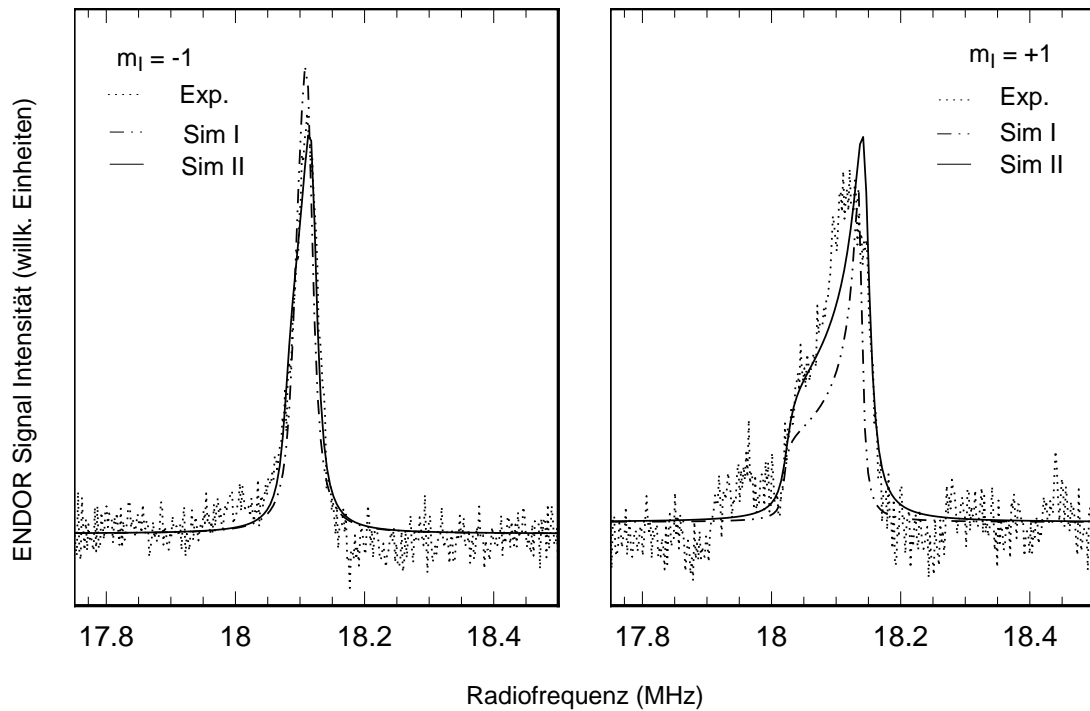


Abbildung 8.7: Vergleich der experimentellen Spektren mit einer Simulation mit $A_{zz} = -94$ kHz und $Q_{zz} = 21$ kHz (Sim I) und $A_{zz} = -110$ kHz und $Q_{zz} = 18$ kHz (Sim II) für die ENDOR-Linie bei 17 MHz unter Anregung der $\nu_{\text{EPR}}^{(-1)}$ - und der $\nu_{\text{EPR}}^{(+1)}$ -Linie.

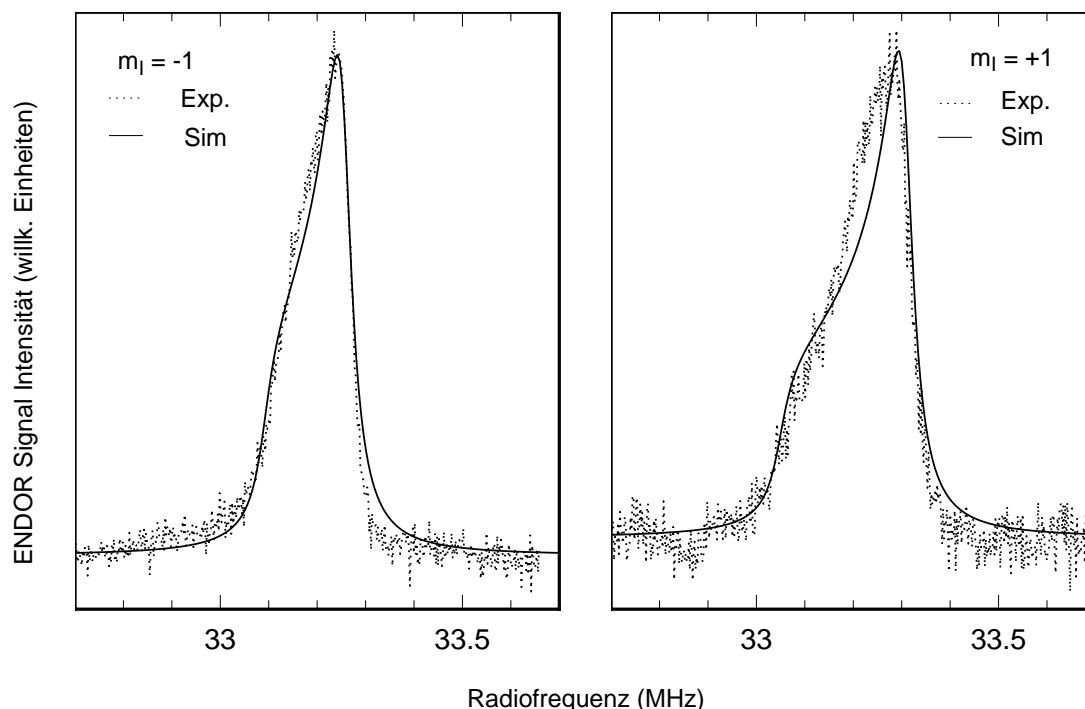


Abbildung 8.8: Vergleich der experimentellen Spektren mit einer Simulation ($A_{zz} = -94$ kHz und $Q_{zz} = 21$ kHz) für die ENDOR-Linie bei 33 MHz unter Anregung der $\nu_{\text{EPR}}^{(-1)}$ - und der $\nu_{\text{EPR}}^{(+1)}$ -Linie.

Aus diesem Grund wurde in die Abbildung eine zweite Simulation mit $A_{zz} = -84$ kHz und $Q_{zz} = 21$ kHz eingetragen, die das experimentelle Spektrum wesentlich besser wiedergibt. Dies zeigt wie empfindlich die Linienform auf die Simulationsparameter reagieren. Die Bestimmung dieser Parameter ist trotz des begrenzten Signal/Rausch-Verhältnisses sehr genau. Gleiches gilt für Abbildung 8.7. Auch hier ist die Übereinstimmung mit den Parametern $A_{zz} = -94$ kHz und $Q_{zz} = 21$ kHz unzureichend. Als optimale Fitparameter wurden $A_{zz} = -110$ kHz und $Q_{zz} = 18$ kHz ermittelt. Physikalisch kann selbstverständlich nur ein Parametersatz existieren. Da alle Linien einzeln gemessen wurden, können jedoch experimentelle Ursachen für die scheinbar veränderten Kopplungsparameter verantwortlich sein. Die Simulation der 33 MHz Linien in Abbildung 8.8 ist mit den Parametern $A_{zz} = -94$ kHz und $Q_{zz} = 21$ kHz in sehr guter Übereinstimmung.

Zur anschaulichen Darstellung der Linienverbreiterung betrachtet man das Energieniveauschema in Abbildung 8.9. Dargestellt sind links die beiden Elektron-Zeeman Niveaus ($|m_S| = 1/2$), die durch die Kern-Zeeman-Wechselwirkung dreifach aufgespalten werden. Die Hyperfeinwechselwirkung bewirkt schließlich noch eine Anhebung bzw. Absenkung der Niveaus. Regt man in einem ENDOR-Experiment den EPR-Übergang an, der die beiden $m_I = -1$ Niveaus verbindet ($\nu_{\text{EPR}}^{(-1)}$), so erhält man zwei ENDOR-Linien bei 2.8 und

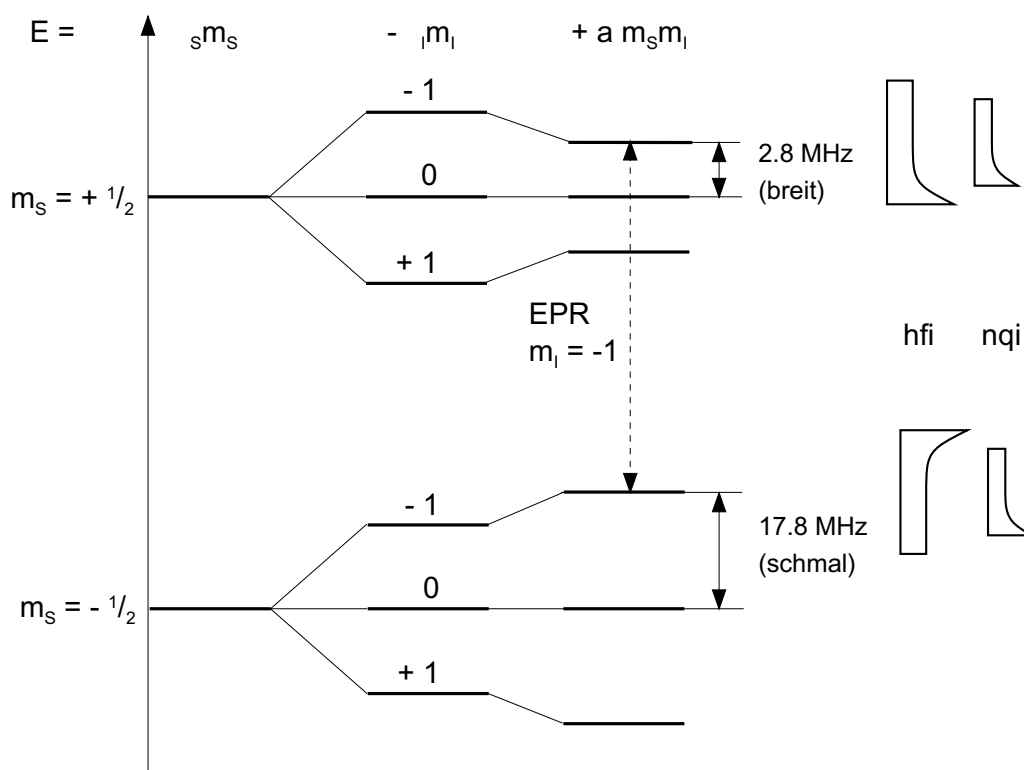


Abbildung 8.9: Schematische Darstellung der Energieniveaus der $|m_S| = 1/2$ Übergänge zur Bestimmung der relativen Vorzeichen der anisotropen Hyperfein- und Quadrupolkopplung.

17.8 MHz . Die $\nu_{\text{EPR}}^{(-1)}$ -Linie entspricht in einem FT-EPR Spektrum der Niederfrequenzlinie. Im ENDOR-Spektrum in Abbildung 8.3 auf Seite 107 zeigen diese beiden ENDOR-Linien eine deutlich unterschiedliche Linienbreite. Während die Linie bei 2.8 MHz breit erscheint, ist die Linie bei 17.8 MHz sehr schmal. Die Länge der Pfeile (durchgezogene Linien) der ENDOR-Übergänge gibt hierbei die Energiedifferenz zwischen den beteiligten Niveaus und somit die Lage der Linie im ENDOR-Spektrum nicht aber deren Breite an. Neben der homogenen Linienbreite, die aus der Simulation zu 20 kHz bestimmt wurde, sind die Beiträge der anisotropen Wechselwirkungen hauptverantwortlich für die Linienbreite. Dazu zählen die dipolare Hyperfeinwechselwirkung und die Kernquadrupolwechselwirkung. Die dipolare Hyperfeinwechselwirkung wurde in Abbildung 8.9 als hfi bezeichnet. Ihr Beitrag geht über den Parameter A_{zz} in den Hamilton-Operator ein. Die Kernquadrupolwechselwirkung wurde in Abbildung 8.9 als nqi bezeichnet und geht über das Tensorelement Q_{zz} in den Hamilton-Operator ein. In der Abbildung sind die Pulvermuster eingezeichnet, deren Ursprung in Abschnitt 3.1.5 auf Seite 17 erläutert wurde. Die mittleren Kern-Zeeman Niveaus ($m_I = 0$) zeigen kein Pulvermuster.

Bei der Diskussion der Orientierung dieser Pulvermuster (Lage der hohen Kante) ist zu beachten, daß die Ordinate in Abbildung 8.9 eine Energieskala und keine Feldach-

se darstellt. Betrachtet man nun einen Übergang zwischen den Kern-Zemann Niveaus ($m_I = -1$), so sieht man, daß bei dem Übergang bei 2.8 MHz zuerst die hohe Kante des hfi-Pulvermusters in Resonanz mit der Mikrowelle tritt, wenn man sich ein Experiment mit einem Frequenz-Sweep vorstellt. Bildet man dieses Experiment auf ein Feld-Sweep-Experiment ab, so wird die hohe Kante des hfi-Pulvermusters im ENDOR-Spektrum auf der linken Seite liegen. Das hfi-Pulvermuster des 17 MHz Übergangs ist in entgegengesetzter Richtung orientiert. Das bedeutet, daß das auch das hfi-Pulvermuster im ENDOR-Spektrum entgegengesetzt orientiert ist. Im Fall der Kernquadrupolwechselwirkung sind die Pulvermuster auf der Energieskala in gleicher Richtung orientiert. Der Grund dafür ist, daß die Kernquadrupolwechselwirkung ausschließlich von m_I abhängt. Deshalb sind auch die Pulvermuster im ENDOR-Spektrum in gleicher Weise orientiert. Betrachtet man nun den Effekt beider Wechselwirkungen, erkennt man, daß die Pulvermuster der dipolaren Hyperfeinwechselwirkung und der Kernquadrupolwechselwirkung für die ENDOR-Linie bei 2.8 MHz in gleicher Weise orientiert sind, während sie für die ENDOR-Linie bei 17.8 MHz gegenläufig orientiert sind. Für die ENDOR-Linie bei 2.8 MHz verstärken sich die anisotropen Beiträge, die Linie wird breiter. Im Fall der 17.8 MHz Linie heben sich die Beiträge gegenseitig auf. Die Linie erscheint schmal.

Betrachtet man die ENDOR-Linien der $|m_S| = 3/2$ Übergänge in Abbildung 8.4 auf Seite 108, so fällt auf, daß die gegenseitige Aufhebung der anisotropen Beiträge hier kaum noch zu beobachten ist. Dies liegt daran, daß der Hyperfeinbeitrag von m_S abhängt und nun die homogene Linienbreite aufgrund der Verteilung der isotropen Kopplungskonstanten um den Faktor drei größer ist. Konstruiert man das Energieniveauschema für die $|m_S| = 3/2$ Übergänge entsprechend Abbildung 8.9 ergibt sich ein anderes Bild. Da der Betrag der Hyperfeinwechselwirkung größer als die zweifache Kern-Zemann-Aufspaltung ist ($a_{\text{iso}} > 2\nu_I$), kreuzen die Niveaus für die $m_S = +3/2$ Zustände. Während die nqi-Pulvermuster für die ENDOR-Übergänge bei 12 MHz und 33 MHz auf der Energieskala in gleicher Richtung orientiert sind, erscheinen sie im ENDOR-Spektrum entgegengesetzt. Die hfi-Pulvermuster der beiden $|m_S| = 3/2$ sind auf der Energieskala entgegengesetzt orientiert und treten im ENDOR-Spektrum deshalb in gleicher Orientierung auf.

Diese Ergebnisse lassen sich anschaulich darstellen, wenn man sie mit Untersuchungen vergleicht, die Schirmacher *et al.* [Sch87] an einem N^{2+} Ion durchgeführt hat. In diesem System besetzt ein Elektron ein p_z -Orbital des Stickstoffions. Die z -Achse wird dabei durch das äußere Feld festgelegt. Für dieses System konnte ein *positiver* Wert für A_{zz} von +145(1) MHz und ein *negativer* Wert für eqQ/h von - 16.6(6) MHz gemessen werden. Im Fall des $N@C_{70}$ mißt man dagegen einen negativen Wert $A_{zz} = -94(5)$ kHz und einen positiven Wert $Q_{zz} = +21(3)$ kHz, woraus sich $eqQ/h = +42(6)$ kHz berechnen läßt. Die Inversion der Vorzeichen der beiden Tensorelemente A_{zz} und Q_{zz} läßt sich durch zwei verschiedene Modelle erklären. Einerseits kann sich die Besetzung der p -Orbitale und andererseits die Ausdehnung der Orbitale ändern. Man kann nun annehmen, daß die Entartung des Orbitals (p_z), das parallel zur ausgezeichneten Achse (z -Achse) orientiert ist,

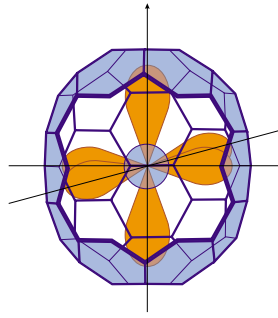


Abbildung 8.10: Schematische Darstellung eines C_{70} -Käfigs und dem eingeschlossenen Stickstoffatom dessen $2p$ -Orbitale entlang der Achsen eines kartesischen Koordinatensystems orientiert sind.

und der beiden Orbitalen ($p_{x,y}$), die senkrecht zu dieser Achse orientiert sind, aufgehoben wird. Als Folge davon kann eine Verschiebung der Population aus den beiden Orbitalen p_x und p_y in das p_z -Orbital erfolgen. Dadurch erhöht sich die Ladungs- und Spindichte im p_z -Orbital. Dies würde zu einem positiven A_{zz} und einem negativen Q_{zz} führen, was jedoch nicht beobachtet wird.

Betrachtet man dagegen Abbildung 8.10, so erkennt man, daß der C_{70} -Käfig nicht kugelsymmetrisch, sondern eher eiförmig ist (Punktgruppe: D_{5d}). Es existiert eine lange Achse, die als ausgezeichnete Achse bezeichnet wird. Man kann sich nun leicht vorstellen, daß dem p_z -Orbital, das parallel zu dieser Achse orientiert ist, mehr Platz zur Verfügung steht, als den beiden, die senkrecht zu dieser Achse orientiert sind. Aus diesem Grund sollte ihr Erwartungswert für $\langle r^3 \rangle$ abnehmen, während der für das p_z -Orbital zunehmen sollte. Entgegengesetzte Effekte werden für den Erwartungswert $\langle 1/r^3 \rangle$ erwartet, der für dipolare Effekte von Bedeutung ist. Nimmt man nun an, daß sich die Population der Orbitale nicht ändert, so erwartet man eine Vorzeichenänderung entsprechend Gleichung 8.6.

$$A_{zz}, Q_{zz} \propto \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p_z} - \sum_{i=x,y} \frac{1}{2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p_i} \quad (8.6)$$

Anschaulich bedeutet dies, daß sich die Elektronenspins im p_z -Orbital auf eine größere Fläche verteilen und damit die Spindichte sinkt, während die atomare Wellenfunktion senkrecht zur z -Achse eine Kompression erfährt.

8.4 Zusammenfassung

Die ENDOR-Messungen am $N@C_{70}$ zeigten interessante Ergebnisse, die sich von früheren Untersuchungen am $N@C_{60}$ unterschieden. Im Gegensatz zu den $N@C_{60}$ ENDOR-Spektren, die auch bei Festkörpermessungen schmale Linien zeigten, erschienen die ENDOR-Linien in den Pulver-Spektren deutlich verbreitert. Diese Verbreiterung ist auf die anisotropen Wechselwirkungen der dipolaren Hyperfeinwechselwirkung und der Kernquadrupolwechselwirkung zurückzuführen.

polwechselwirkung zurückzuführen. Durch eine geeignete Wahl der EPR-Anregung war es möglich, sowohl die Summe als auch die Differenz dieser beiden Wechselwirkungen zu messen. Damit konnten die Kopplungsterme dieser Wechselwirkungen A_{zz} und Q_{zz} durch ENDOR-Simulationen mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Die Simulationen ermöglichten eine genaue Reproduktion der experimentell gemessenen Pulvermuster. Die Analyse dieser Daten ergab, daß sich das p_z -Orbital, das entlang der ausgezeichneten Achse orientiert ist, im Vergleich zu einem freien Stickstoffatom ausdehnt, während die beiden senkrecht zu dieser Achse orientierten Orbitale gestaucht werden. Die Orbitale passen sich somit der Geometrie des C_{70} -Käfigs an. Dieser Effekt ist nur sehr klein, er konnte in diesem Experiment aufgrund der nahezu idealen Entkopplung des Stickstoffatoms von seiner chemischen Umgebung aber erstmals nachgewiesen werden.

Kapitel 9

Die lichtinduzierte Freisetzung von Stickstoff aus N@C₆₀ und N@C₇₀

9.1 Einführung

Zur Beurteilung des praktischen Anwendungspotentials einer chemischen Verbindung ist die Kenntnis ihrer Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen von großer Bedeutung. Die thermische Stabilität von N@C₆₀ und N@C₇₀ wurde bereits eingehend von Waiblinger *et al.* untersucht [Wai00]. Über die Stabilität stickstoffendohedraler Fullerene gegenüber Lichtwirkung existierte bislang jedoch keine systematische Studie. Pietzak konnte bei der Messung der EPR-Intensität von N@C₆₀ bei einer Temperatur von 520 K eine Zeitkonstante des Zerfalls von $4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bestimmen [Pie98]. Mauser schlug einen Mechanismus auf der Basis von Modellrechnungen (PM3-UHF) vor [Mau97]. In diesem Mechanismus addiert das Stickstoffatom im Inneren des Käfigs kovalent an eine 5,6-Doppelbindung. Anschließend erfolgt eine Ringöffnung, die es dem Stickstoff ermöglicht, durch das Käfiggerüst zu schwingen. Im letzten Schritt erfolgt der Austritt des Stickstoffs aus dem Komplex, wobei sich die Doppelbindung zurückbildet.

9.2 Experimentelles

Für die optischen Untersuchungen wurden Proben präpariert, die mittels HPLC gereinigt wurden und ein Gemisch aus N@C₆₀/C₆₀ und N@C₇₀/C₇₀ in einem Verhältnis von 11:1 in Toluol gelöst enthielten. Der Anteil der stickstoffendohedralen Fullerene betrug 10^{-4} - $3 \cdot 10^{-4}$. Die Konzentration der Fullerene betrug $10^{-3} \text{ M C}_{60}/9 \cdot 10^{-5} \text{ M C}_{70}$. Daraus konnte eine Gesamtzahl von $3 \cdot 10^{16}$ Fullerenmolekülen in der Probe berechnet werden. Die Proben wurden durch mehrmalige Einfrier- und Auftauzyklen in flüssigem Stickstoff an einer Hochvakuumanlage ($p < 10^{-5} \text{ mbar}$) entgast und in Quarzkapillaren (Hareaus Suprasil) abgeschmolzen. Zur Untersuchung wurden die Kapillaren in einem optischen Resonator mit Laserlicht bestrahlt und zeitgleich die EPR-Intensität mittels FT-EPR beobachtet.

Dazu wurde ein frequenzverdreifachter Nd:YAG Laser ($\lambda = 355 \text{ nm}$, $\nu = 10 \text{ s}^{-1}$) eingesetzt. Die Pulsenergie wurde zu $\sim 5 \text{ mJ}$ bestimmt. Während des Laserbeschusses konnte das Signal des metastabilen Triplettzustands von C₆₀ aufgenommen und als interner Standard für den Photonenfluß verwendet werden. Die Konzentration intakter stickstoffendohedraler Fullerene wurde schließlich durch die Auswertung der integrierten Signalintensität bestimmt. Die Probe wurde bei den Messungen durch einen Stickstoffstrom temperiert, um ein Aufheizen der Probe und damit thermischen Zerfall zu verhindern.

9.3 Ergebnisse und Diskussion

Zur Bestimmung der Zerfallskinetik wurden Proben eingesetzt, die eine Mischung aus N@C₆₀ und N@C₇₀ enthielten. Dies ermöglichte einen direkten Vergleich zwischen den beiden Fullerenen. Fehler aufgrund ungleicher Untersuchungsbedingungen, wie z.B. Schwankungen in der Laserleistung oder der Ausleuchtung des Resonatorfensters konnten somit vermieden werden. Aus der relativen EPR-Signal-Intensität (siehe Abb. 9.1) konnte eine relative Anfangskonzentration von N@C₆₀/C₆₀ und N@C₇₀/C₇₀ zu 11:1 bestimmt werden.

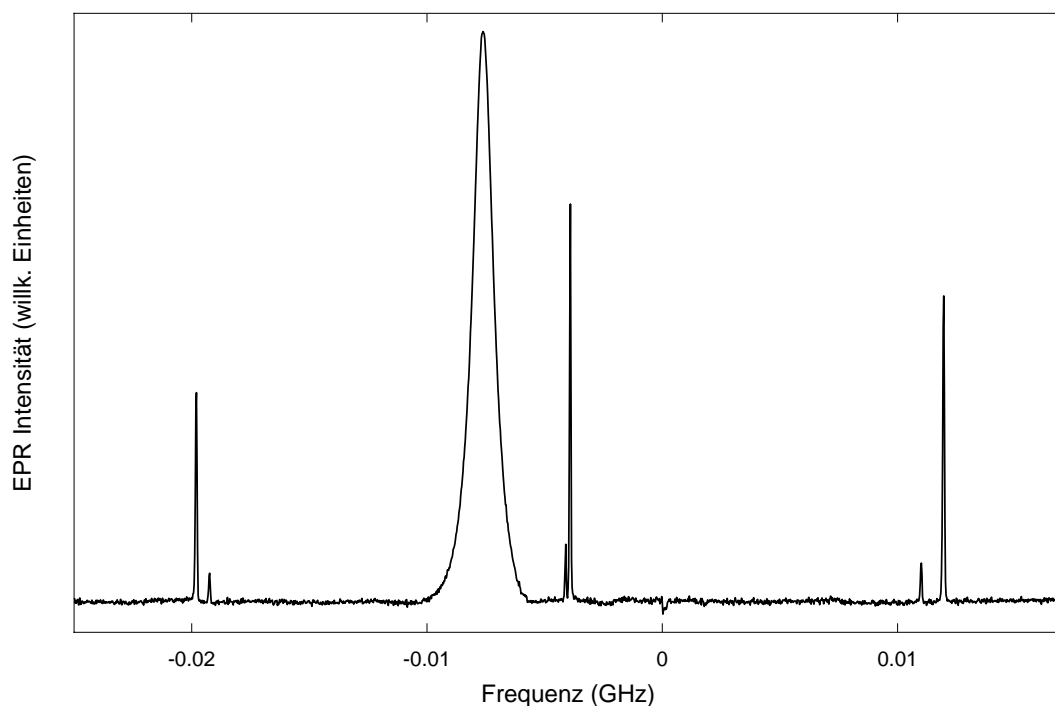


Abbildung 9.1: FT-EPR Spektrum einer Mischung von N@C₆₀/C₆₀ und N@C₇₀/C₇₀ nach einer Verzögerung von 200 ns gegenüber der Laseranregung. Es zeigt die 3 Linienspektren des N@C₆₀ und N@C₇₀ in einem Verhältnis von 11:1 sowie eine breite Linie des C₆₀ im Triplett-Zustand.

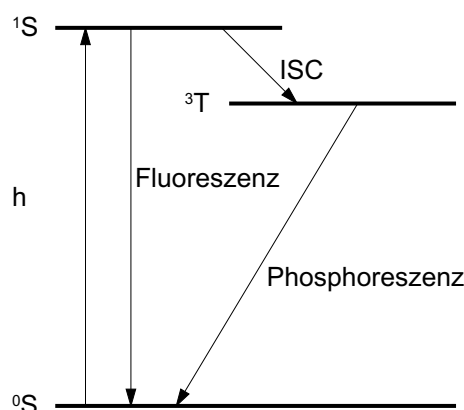


Abbildung 9.2: Elektronisches Niveauschema des C_{60} und Prozesse nach Lichtanregung.

Die Konzentration der Fullerene in der Probe betrug 10^{-3} M $C_{60}/9 \cdot 10^{-5}$ M C_{70} in Toluol, der Anteil stickstoffendohedraler Fullerene 10^{-4} - $3 \cdot 10^{-4}$. Daraus läßt sich eine Gesamtanzahl an Fullerenmolekülen im EPR Resonator zu $3 \cdot 10^{16}$ berechnen. Ein elektronisch angeregtes $N@C_{60}$ Molekül konnte bislang nicht direkt spektroskopisch untersucht werden, man kann jedoch vermuten, daß es in einem Dublett Zustand vorliegt. Daher muß man zur Betrachtung der Elementarschritte das bereits seit langem bekannte Niveauschema des 'leeren' C_{60} [Arb91a], welches in Abbildung 9.2 dargestellt ist, heranziehen.

Durch Lichtanregung kann man ein C_{60} Molekül zuerst in einen angeregten Singulett Zustand überführen. Von dort aus kann es entweder unter Abgabe von Fluoreszenzlicht in den Grundzustand zurückkehren oder nach *intersystem crossing* (ISC) in einen langlebigen metastabilen Triplettzustand gelangen. Aus diesem Zustand erfolgt der Weg in den Grundzustand über einen Phosphoreszenzprozeß. Im Fall des C_{60} ist der intersystem crossing-Prozess dominant. Dies wird durch die Triplettquantenausbeute ausgedrückt, die im Fall des C_{60} fast gleich eins ist. Die Triplettlebensdauer beträgt $40(4) \mu s$ [Arb91a]. Die Triplettquantenausbeute für C_{70} liegt mit 0.9 ebenfalls sehr hoch, und die Triplettlebensdauer beträgt $140 \mu s$ [Arb91b].

Nimmt man nun an, daß der lichtinduzierte Austritt des Stickstoffatoms aus dem $N@C_{60}$ über einen elektronisch angeregten Zustand erfolgt, so sollte der Reaktionskanal des Austritts vom Dublettzustand, dem Analogon des Triplettzustands, aus erfolgen. Zur Beurteilung der Effizienz dieses Reaktionswegs ist es von Interesse, zu berechnen, wie oft ein $N@C_{60}$ Molekül den Anregungs-ISC-Phosphoreszenz-Zyklus durchlaufen muß, bevor es irreversibel durch den Austrittskanal abreagiert. Diese Anzahl an Anregungszyklen kann man auf zwei verschiedenen Wegen unabhängig voneinander berechnen. Im ersten Fall ermittelt man die Anzahl der Photonen, die auf die Probe einwirken. Da die Triplettquantenausbeuten von $N@C_{60}$ und $N@C_{70}$ nicht bekannt sind, werden für eine erste Näherung die Zahlenwerte der leeren Käfige verwendet. Die Triplettquantenausbeute von C_{60} und C_{70} ist nahezu eins. Somit kann man die Zahl der einwirkenden Photonen gleich

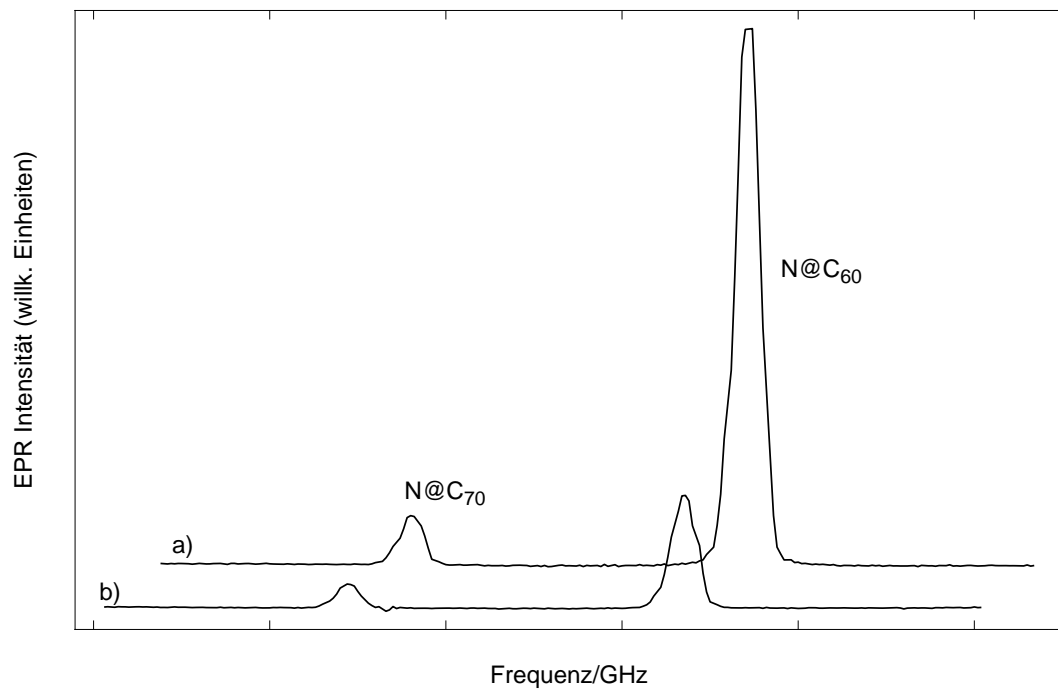


Abbildung 9.3: EPR-Signal Intensität der Hochfrequenzlinien von $N@C_{60}$ und $N@C_{70}$ vor (a) und nach (b) $8.6 \cdot 10^5$ Laser Anregungspulsen.

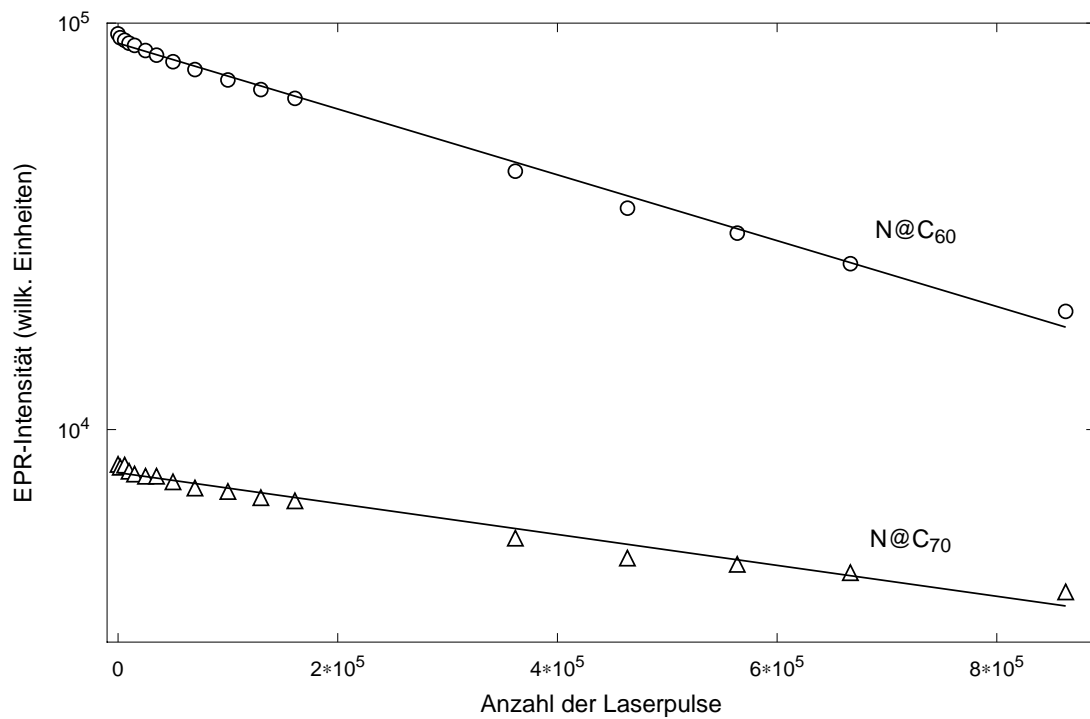


Abbildung 9.4: EPR-Intensität als Funktion der Anzahl der auf die Probe eingestrahlt Laserpulse.

der Zahl der Anregungszyklen setzen. Die Gesamtzahl der Photonen in einem Laserpuls mit einer Pulsenergie von 5 mJ beträgt $7 \cdot 10^{15}$. Von dieser Photonenanzahl werden jedoch nur etwa 5 % von der Probe absorbiert. Das Metallgitter vor dem Lichteintrittsfenster des optischen Resonators verringert die Photonenanzahl bei optimaler Ausleuchtung des Fensters um 50 %. Außerdem führen Reflexionen an den verschiedenen Oberflächen (Saphir, Quarz, Toluol) zu einer weiteren nur schwer quantifizierbaren Abnahme der Photonenanzahl.

Der zweite Weg zur Berechnung der Anregungszyklen nutzt die Möglichkeit, das transiente EPR-Signal des Triplett Zustands des C₆₀ mit dem stationären EPR-Signal des N@C₆₀ zu vergleichen. Die Zahl der N@C₆₀ Moleküle im Resonator beträgt $3 \cdot 10^{12}$ - $9 \cdot 10^{12}$. Experimentell beobachtet man ein Triplett-EPR-Signal des C₆₀ mit einem relativen Intensitätsverhältnis von 20 : 1 zum EPR Signal des N@C₆₀. Daraus kann man die Anzahl angeregter N@C₆₀/C₆₀ Fullerenkäfige zu $6 \cdot 10^{13}$ - $1.8 \cdot 10^{14}$ abschätzen. Die Ergebnisse beider Rechnungen stimmen innerhalb eines Faktors von 3(2) überein. Nimmt man an, daß der Mittelwert der EPR Messungen etwas genauer ist, kann man die Effizienz der Anregung als 1/300 abschätzen. Die beobachtete lichtinduzierte Geschwindigkeitskonstante von 510000 Puls^{-1} , die aus Abbildung 9.4 auf Seite 119 ermittelt werden konnte, zeigt eine sehr geringe Effizienz der lichtinduzierten Stickstofffreisetzung aus C₆₀ Käfigen an. Der Anregungszyklus muß im Mittel ca. 1700 mal durchlaufen werden, bevor das Stickstoffatom den Käfig verläßt.

Betrachtet man nun die Abbaukurven von N@C₆₀ und N@C₇₀ unter identischen Bedingungen, lassen sich weitere Informationen über den Abbaumechanismus gewinnen. Aufgrund der fast identischen Extinktionskoeffizienten von C₆₀ und C₇₀ bei 355 nm ($\epsilon = 17850$ bzw. $18500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), kann man annehmen, daß sich die auf die Probe einwirkenden Photonen gleichmäßig zwischen den beiden Molekülen verteilen. Der Gewichtungsfaktor ist dabei das Konzentrationsverhältnis der beiden Komponenten. Unter der Annahme gleicher Triplettquantenausbeuten ist die Effizienz der Anregungszyklen identisch. Aus diesem Grund kann man die Effizienz des lichtangeregten Freisetzungsprozesses direkt aus der Abnahme der EPR-Signale von N@C₆₀ bzw. N@C₇₀ miteinander vergleichen. Dabei ist die beobachtete Abnahme bei N@C₇₀ um einen Faktor zwei langsamer als bei N@C₆₀. Durch die Messung der relativen Konzentration von C₆₀ und C₇₀ vor und nach dem Laserbeschuß konnte sichergestellt werden, daß sich das Verhältnis der Konzentrationen zueinander nicht geändert hatte. Es ist bekannt, daß sich C₆₀ durch Laserbeschuß polymerisieren läßt. Würde der Lösung C₆₀ durch Polymerisation entzogen, würde man aufgrund dieses zweiten irreversiblen Reaktionswegs, der auch N@C₆₀ offensteht, einen steileren Abfall messen. Eine lichtinduzierte Polymerisation des C₇₀ ist dagegen nicht bekannt. Da sich die relativen Konzentrationen von C₆₀ und C₇₀ zueinander jedoch nicht geändert haben, kann dies ausgeschlossen werden.

9.4 Zusammenfassung

Aus den Messungen der lichtinduzierten Freisetzung von Stickstoff aus N@C_{60} bzw. N@C_{70} läßt sich schließen, daß die Lebensdauer des 'Triplett-Zustands' der stickstoffendohedralen Fullerene nicht der geschwindigkeitsbestimmende Parameter bei der Freisetzung des Stickstoffs ist. Die Triplettlebensdauer von C_{70} in Lösung ist mit 2.8 ms [Fra93] um den Faktor 20 größer als die von C_{60} und sollte daher eher den Abbau von N@C_{70} beschleunigen. Allgemein ist die Bestimmung von Triplettlebensdauern jedoch sehr stark von den experimentellen Bedingungen abhängig [Arb91b]. Man kann daher annehmen, daß Schwingungsanregung durch interne Konversion und ISC den dominanten Freisetzungsmechanismus darstellt. Daß sich N@C_{60} leichter durch Lichtanregung zerstören läßt als N@C_{70} , ist ein unerwartetes Ergebnis und unterscheidet sich von den Messungen zur thermischen Freisetzung durch Waiblinger *et al.* [Wai00].

Kapitel 10

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden stickstoffendohedrale Fullerene synthetisiert, gereinigt und spektroskopisch analysiert. Dabei konnten Eigenschaften untersucht werden, die nur in hoher Anreicherung zugänglich sind. Im Rahmen dieser Arbeit gelang erstmals die Synthese eines einseitig dotierten stickstoffendohedralen Fullerendimers $\text{N@C}_{60}\text{-C}_{60}$ durch mechanochemische Synthese in einer Schwingmühle. Obwohl im Verlauf der Reaktion eine Bindung geöffnet wird, entweicht das hochreaktive Stickstoffatom nicht aus dem Käfig. Bei der Optimierung der Reaktionsparameter zeigte sich, daß die Dimerausbeute mit dem spezifischen Energieeintrag auf das Fulleren während des Mahlprozesses korreliert. Die Reaktion wird unter Zusatz von Trockenmitteln wie CaCl_2 und P_2O_5 deutlich beschleunigt, während der Zusatz kristallwasserhaltiger Verbindungen die Reaktion verlangsamt. Die Untersuchungen zur Langzeitstabilität zeigten, daß das Fullerendimer bei Zimmertemperatur langsam in die Monomere zerfällt. Mit Hilfe der EPR-Spektroskopie konnte eine Nullfeldaufspaltung gemessen und damit die erwartete Reduktion der lokalen Symmetrie am Kernort des Stickstoffs nachgewiesen werden. Nach der erfolgreichen Synthese des einseitig dotierten Dimers stellt das beiseitig dotierte Dimer ein in vielerlei Hinsicht sehr interessantes System dar, da die Feinstrukturwechselwirkung zwischen den beiden Stickstoffatomen für die Quanteninformationsverarbeitung nutzbar gemacht werden kann. Die weitgehende Entkopplung der Stickstoffatome im Inneren der Fullerenkäfige von ihrer chemischen Umgebung verspricht dabei lange Dekohärenzzeiten. Für dieses System konnten EPR-Spektren simuliert werden, die einen praktischen Einsatz als Quantencomputer vielversprechend erscheinen lassen. Synthetisiert werden konnte das beidseitig dotierte Dimer bislang nicht, da hierzu gegenwärtig nicht genug hochangereichertes N@C_{60} zur Verfügung steht. Zur Anreicherung von N@C_{60} gegenüber C_{60} und N@C_{70} gegenüber C_{70} wurden Verfahren zur vollautomatisierten Trennung entwickelt. Dabei konnte erstmalig durch EPR-Detektion eine Elutionskurve für das N@C_{60} und das N@C_{70} aufgenommen werden. Mit diesen Daten war es möglich, Anreicherungs-faktoren und Substanzverlustfaktoren in Abhängigkeit des Sammelzeitintervalls zu berechnen. Diese Informationen sind von großem Interesse, wenn man eine Komponente durch chromatographische Trennung

anreichern, gleichzeitig aber den Substanzverlust dieser Komponente minimieren möchte. Mit Hilfe einer automatisierten präparativen HPLC-Anlage konnte N@C₆₀ bis zu einer Konzentration von N@C₆₀ in C₆₀ etwa 2.1 % angereichert werden. Dazu war eine Anreicherung um den Faktor 1000 erforderlich. Die Anreicherung wurde im single-path Modus ausgeführt. Durch die Messung von EPR-Spektren in Lösung und im Festkörper wurde die Konzentrationszunahme der endohedralen Komponente dokumentiert. Die Bestimmung der absoluten Konzentration gelang durch die Auswertung der dipolaren Linienbreite. Die Berechnung der zweiten Momente für die experimentellen Spektren bezogen auf das zweite Moment eines reinen N@C₆₀ Kristalls, bietet eine unabhängige Bestimmung der Konzentrationen. Bislang war man hier auf den Vergleich mit Spinstandards angewiesen, die oft nur unzuverlässige Ergebnisse brachten. Im Bereich hoher Anreicherungen treten schmale Linien in den Festkörper-EPR Spektren im Zentrum der Hauptlinien auf. Diese Linien können frei beweglichen N@C₆₀-Molekülen zugeschrieben werden, die auf der Oberfläche der Kristallite schnelle Roll- oder Diffusionsbewegungen ausführen und damit die dipolare Wechselwirkung ausmitteln. Durch die automatisierte Anreicherung ist es möglich, das Ausgangsmaterial für die Synthese des beidseitig dotierten Dimers in der erforderlichen Qualität und Menge herzustellen. Sobald größere Mengen hochangereichertes N@C₆₀ verfügbar sind, ist auch eine direkte LC/EPR-Kopplung möglich. Die Verwendung angereicherter Materialien ermöglichte auch ENDOR-Untersuchungen an N@C₇₀. Im Gegensatz zu den fast lösungsartigen Spektren des N@C₆₀, zeigten sich für das N@C₇₀ deutliche Linienverbreiterungen, die auf dipolare Beiträge der Hyperfeinkopplung und Kernquadrupolwechselwirkung zurückzuführen waren. Durch selektive Anregung der EPR-Übergänge konnte sowohl die Summe als auch die Differenz dieser Beiträge gemessen und durch Simulation die Tensorelemente A_{zz} und Q_{zz} getrennt bestimmt werden. Als Ergebnis zeigte sich eine Ausdehnung p_z -Orbitals, das im C₇₀-Käfig entlang der ausgezeichneten Achse orientiert ist. Die beiden senkrecht dazu orientierten Orbitale wurden gestaucht. Aus den Untersuchungen zur Stabilität stickstoffendohedraler Fullerene gegenüber Laserlicht folgte, daß die Lebensdauer des Triplettzustands nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Freisetzung von Stickstoff ist, da die Triplettlebensdauer von C₇₀ in Lösung um einen Faktor 20 größer als die von C₆₀ ist. Im Experiment wurde aber ein langsamerer Zerfall von N@C₇₀ als von N@C₆₀ gemessen.

Literaturverzeichnis

- [Abr61] **The Principles of Nuclear Magnetism**, A. Abragam, Oxford University Press, London, **1961**.
- [Ada94] **Polymerized C₆₀ studied by first-principles molecular dynamics**, G.B. Adams, J.B. Page, O.F. Sankey, M. O’Keeffe, *Phys. Rev. B*, **1994**, 50(23), 17471-17479.
- [Ahr94] **Fullerenes and their ions in hydrocarbon flames**, J. Ahrens, M. Bachmann, Th. Baum, J. Griesheimer, R. Kovacs, P. Weilmünster, K.-H. Homann, *Int. J. Mass. Spec. Ion Process.*, **1994**, 138, 133-148.
- [Aij90] **Characterization of the Soluble All-Carbon Molecules C₆₀ and C₇₀**, H. Ajie, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K.E. Schriver, D. Sensharma, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 8630-8633.
- [Aka00] **Isolation and characterization of two Pr@C₈₂ isomers**, Takeshi Akasaka, Shingo Okubo, Masahiro Kondo, Yutaka Maeda, Takatsugu Wakahara, Tatsuhisa Kato, Toshiyasu Suzuki, Kazunori Yamamoto, Kaoru Kobayashi, Shigeru Nagase, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 319, 153-156.
- [Alm96] **Observation of Atomlike Nitrogen in Nitrogen-Implanted Solid C₆₀**, T. Almeida Murphy, Th. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J.-M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77(6), 1075-1078.
- [Aok91] **High-Pressure FT-IR Study of Solid C₆₀**, K. Aoki, H. Yamawaki, Y. Kakutani, M. Yoshida, S. Usuba, H. Yokoi, S. Fujiwara, Y. Bae, R. Malhotra, D. Lorents, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 9037-9039.
- [Arb91a] **Photophysical Properties of C₆₀**, J.W. Arbogast, A.P. Darmanyan, C.S. Foote, Y. Rubin, F.N. Diederich, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 11-12.
- [Arb91b] **Photophysical Properties of C₇₀**, J.W. Arbogast, C.S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8886-8889.

- [Bal96] **Electronic Communication in Fullerene Dimers. Electrochemical and Electron Paramagnetic Resonance Study of the Reduction of C₁₂₀O**, Alan L. Balch, David A. Costa, W. Ronald Fawcett, and Krzysztof Winkler, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 4823-4827.
- [Ban93] **High Yield Synthesis of Lanthanofullerenes via Lanthanum Carbide**, S. Bandow, H. Shinohara, Y. Saito, M. Ohkohchi, Y. Ando, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 6101-6103.
- [Bol79] **Reaktionsursachen in der Tribochemie**, V.V. Boldyrev, *Z. Chem.*, **1979**, *19(10)*, 353-362.
- [Cha91] **Fullerenes with Metals Inside**, Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R.E. Haufler, L.P.F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J.M. Alford, R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 7564-7568.
- [Cor00] **NMR Based Quantum Information Processing: Achievements and Prospects**, D.G. Cory, R. Laflamme, E. Knill, L. Viola, T.F. Havel, N. Boulant, G. Boutis, E. Fortunato, S. Lloyd, R. Martinez, C. Negrevergne, M. Pravia, Y. Sharf, G. Teklemariam, Y.S. Weinstein, W.H. Zurek, Natl. Lab., Prepr. Arch., Quantum Phys. (2000) 1-33, arXiv:quant-ph/0004104. *Fortschritt Phys.*, **2000**, *48(9-11)*, 875-907.
- [Dav74] **A new Pulse ENDOR Technique**, E.R. Davies, *Phys. Lett.*, **1974**, *47A*, 1-2.
- [Den96] **C₁₈₀O₂ a V-shaped fullerene trimer**, J.-P. Deng, C.-Y. Mou, C.-C. Han, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *256*, 96-100.
- [Deu92] **Rapid solution of problems by quantum computation**, D. Deutsch, R. Jozsa, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **1992**, *439*, 553-558.
- [Dic96] **Enrichment and Characterization of a Noble Gas Fullerene: Ar@C₆₀**, Barbara A. DiCamillo, Robert L. Hettich, Georges Guiochon, Robert N. Compton, Martin Saunders, Hugo A. Jiménez-Vázquez, Anthony Khong, and R. James Cross, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 9197-9201.
- [Die99] **Atomic Nitrogen Encapsulated in Fullerenes: Effects of Cage Variations**, E. Dietel, A. Hirsch, B. Pietzak, M. Waiblinger, K. Lips, A. Weidinger, A. Gruss, K.-P. Dinse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 2432-2437.
- [Din00] **EPR investigation of atoms in chemical traps**, K.-P. Dinse, H. Käß, C. Knapp, N. Weiden, *Carbon*, **2000**, *38*, 1635-1640.
- [Div97] **Topics in Quantum Computers**, D.P. DiVincenzo in *Mesoscopic Electron Transport*, (ed. L. Kowenhoven, G. Schön, L. Sohn), NATO ASI Series E, (Kluwer Ac. Publ., Dordrecht, 1997); Los Alamos Natl. Lab., Prepr. Arch. Condensed Matter, arXiv:cond-mat/9612126, 1-22.

- [Div00] **The Physical Implementation of Quantum Computation**, D.P. DiVincenzo, Natl. Lab., Prepr. Arch., Quantum Phys. (2000) 1-9, arXiv:quant-ph/0002077.
- [Dor95] **Endohedral Metallofullerenes: Isolation and Characterization**, H.C. Dorn, S. Stevenson, P. Burbank, Z. Sun, T. Glass, K. Harich, P.H.M. van Loosdrecht, R.D. Johnson, R. Beyers, J.R. Salem, M.S. de Vries, C.S. Yannoni, C.H. Kiang, D.S. Bethune, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1995**, 359, 123-135.
- [Drö99] **Darstellung von C₁₂₀ und Trennung des Produktgemisches mittels HPLC**, M. Dröschner, *Hauptvertiefung*, TU Darmstadt **1999**.
- [Eis98a] **Superdiatomics and Picosprings: Cage-Cage Vibrations in C₁₂₀O, C₁₂₀O₂, and in Three Isomers of C₁₃₀O**, Hans-Jürgen Eisler, Frank H. Hennrich, Eva Werner, Andreas Hertwig, Carsten Stoermer, and Manfred M. Kappes, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 3889-3897.
- [Eis98b] **C₁₂₀ and C₁₂₀O: Vibrational Spectroscopy and PM3 Calculations**, H.-J. Eisler, F.H. Hennrich, M.M. Kappes, in: *Electronic properties of novel materials*, H. Kuzmany, J.Fink, M. Mehring and S. Roth, Eds., World Scientific, Singapore, 1998, p180.
- [Esf98a] **Vibrational modes and IR analysis of neutral photopolymerized C₆₀ dimers**, K. Esfarjani, Y. Hashi, J. Onoe, K. Takeuchi, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B*, 57(1), 223-229.
- [Fag96] **Formation of C₆₀ dimers: A theoretical study of electronic structure and optical absorption**, J. Fagerström, S. Stafström, *Phys. Rev. B*, **1996**, 53 (15), 13150-13158.
- [Fey82] **Simulating Physics with Computers**, R. Feynman, *Int. J. Theor. Phys.*, **1982**, 21, 467.
- [Fie93a] **Formation of Fullerenes in Highly Concentrated Solar Flux**, C.L. Fields, J.R. Pitts, M.J. Hale, C. Bingham, A. Lewandowski, D.E. King, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 8701-8702.
- [Fow95] **An Atlas of Fullerenes**, P.W. Fowler, D.E. Manolopoulos, Clarendon Press, Oxford 1995.
- [Fra93] **Triplet states of C₆₀ and C₇₀ in Solution: Long Intrinsic Lifetimes and Energy Pooling**, M.R. Fraelich, R.B. Weisman, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 11145-11147.
- [Fuc96] **Extraction and Chromatographic Elution Behavior of Endohedral Metallofullerenes: Inferences Regarding Effective Dipole Moments**, Dirk Fuchs,

- Hermann Rietschel, Rudi H. Michel, Achim Fischer, Patrick Weis, and Manfred M. Kappes, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 725-729.
- [Goe99] **Light-Induced Release of Nitrogen from Fullerene Cages**, B. Goedde, N. Weiden, K.-P. Dinse, in: *Electronic Properties of Novel Materials - Science and Technology of Molecular Nanostructures*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth, Eds., World Scientific, Singapore, 1999, p144.
- [Gro96] **A fast quantum mechanical algorithm for database search**, L.K. Grover in: *Proceedings, 28th Annual ACM Symposium on the Theory of Computing (STOC)*, (May 1996), p212. Natl. Lab., Prepr. Arch., Quantum Phys., arXiv:quant-ph/9605043.
- [Gro97] **Quantum mechanics helps in searching for a needle in a haystack**, L.K. Grover, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, *79*, 325-328.
- [Gro98a] **The C₆₀-C₆₀O System: A Source of new fullerene derivatives**, A. Gromov, S. Ballenweg, S. Giesa, W. Krätschmer, S. Giesa, S. Lebedkin, in: *Electronic properties of novel materials*, H. Kuzmany, J.Fink, M. Mehring and S. Roth, Eds., World Scientific, Singapore, 1998, p96-100.
- [Gro98c] **Characterization of the fullerene derivative C₁₁₉**, A. Gromov, S. Ballenweg, S. Giesa, W. Krätschmer, S. Lebedkin, W.E. Hull, in: *Electronic properties of novel materials*, H. Kuzmany, J.Fink, M. Mehring and S. Roth, Eds., World Scientific, Singapore, 1998, p106-109.
- [Gru99] **Zeitaufgelöste Elektronen-paramagnetische-Resonanzspektroskopie an modifizierten Fullerenen**, A. Gruß, *Dissertation*, TU-Darmstadt, **1999**.
- [Hey95] **Determination of C₆₀ and C₇₀ fullerenes in geologic materials by high-performance liquid chromatography**, D. Heymann, L.P.F. Chibante, R. Smalley, *J. Chromatogr. A*, **1995**, *689*, 157-163.
- [Jen58] **Electron Spin Resonance of Atomic and Molecular Free Radicals Trapped at Liquid Helium Temperature**, C.K. Jen, S.N. Foner, E.L. Cochran, V.A. Bowers, *Phys. Rev.*, **1958**, *112(4)*, 1169-1182.
- [Joh98] **Production, isolation, and characterization of group-2 metal-containing endohedral metallofullerenes**, T. John, S. Dennis, H. Shinohara, *Appl. Phys. A*, **1998**, *66*, 243-247.
- [Jon00] **NMR Quantum Computation**, J.A. Jones, Los Alamos Natl. Lab., Prepr. Arch., Quantum Phys. (2000) 1-30, arXiv:quant-ph/0009002.
- [Kan98] **A silicon-based nuclear spin quantum computer**, B.E. Kane, *Nature*, **1998**, *393*, 133-137.

- [Kas99] **HPLC analysis for fullerenes up to C₉₆ and the use of the laser furnace technique to study fullerene formation process**, D. Kasuya, T. Ishigaki, T. Suganuma, Y. Ohtsuka, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Achiba, T. Wakabayashi, *Eur. Phys. J. D*, **9**, 355-358.
- [Kel97] **Laserionisations Massenspektrometrie großer Moleküle in Flammen: PAH, Aromere, Fullerene**, A. Keller, *Dissertation*, TU-Darmstadt, **1997**.
- [Kes95] **Cyanodihydrofullerenes and Dicyanodihydrofullerene: The First Polar Solid Based on C₆₀**, M. Keshavarz-K., B. Knight, G. Srdanov, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11371-11372.
- [Klu92] **HPLC Separation of Higher (C₈₄₊) Fullerenes**, R.C. Klute, H.C. Dorn, H. McNair, *J. Chrom. Sci.*, **1992**, *30*, 438-442.
- [Kna99] **Spindynamik endohedraaler Fullerene und ihr Relaxationsverhalten in Lösung**, C.P. Knapp, *Dissertation*, TU-Darmstadt, **1999**.
- [Kni00] **An algorithmic benchmark for quantum information processing**, E. Knill, R. Laflamme, R. Martinez, C.H. Tseng, *Nature*, **2000**, *404*, 368-370.
- [Kom98] **Mechanochemical Synthesis and Characterization of the Fullerene Dimer C₁₂₀**, Koichi Komatsu, Guan-Wu Wang, Yasujiro Murata, Toru Tanaka, and Koichi Fujiwara, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 9358-9366.
- [Kom99] **The solid-state mechanochemical reaction of fullerene C₆₀**, K. Komatsu, Y. Murata, G.-W. Wang, T. Tanaka, N. Kato, K. Fujiwara, *Fullerene Science and Technology*, **1999**, *7(4)*, 609-620.
- [Kom00] **The fullerene dimer C₁₂₀ and related carbon allotropes**, K. Komatsu, K. Fujiwara, T. Tanaka, Y. Murata, *Carbon*, **2000**, *38*, 1529-1534.
- [Krä90a] **Solid C₆₀: a new form of carbon**, W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature*, **1990**, *347*, 354-357.
- [Krä90b] **The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C₆₀ molecule**, W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *170(2,3)*, 167-170.
- [Kro85] **C₆₀: Buckminsterfullerene** H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*, **1985**, *318*, 162-163.
- [Kro87] **The stability of the fullerenes C_n, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70**, H.W. Kroto, *Nature*, **1987**, *329*, 529-531.

- [Leb98] **Raman scattering study of C₁₂₀ a C₆₀ dimer**, S. Lebedkin, A. Gromov, S. Giesa, R. Gleiter, B. Renker, H. Rietschel, W. Krätschmer, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *285*, 210-215.
- [Liu00] **Recent progress in the studies of endohedral metallofullerenes**, Shuying Liu, Shuqing Sun, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2000**, *599*, 74-86.
- [Mad98] **One- and two-dimensional ensemble quantum computing in spin Liouville space**, Z.L. Mádi, R. Brüsweiler, R.R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*(24), 10603-10611.
- [Mah00] **Quantum computing by Two-Dimensional NMR using Spin- and Transition-Selective Pulses**, T.S. Mahesh, K. Dorai, Arvind, A. Kumar, Natl. Lab., Prepr. Arch., Quantum Phys. (2000) 1-9, arXiv:quant-ph/0006123.
- [Mau97] **Stabilization of Atomic Nitrogen Inside C₆₀**, H. Mauser, N.J.R. van Eikema Hommes, T. Clark, A. Hirsch, B. Pietzak, A. Weidinger, L. Dunsch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*(24), 2835-2838.
- [Mey01] C. Meyer, persönliche Mitteilung.
- [Mim72] **Envelope Modulation in Spin-Echo Experiments**, W.B. Mims, *Phys. Rev. B*, **1972**, *5*, 2409-2419.
- [Nun95] **Polymerized Fullerite Structures**, M. Núñez-Regueiro, L. Marques, J.L. Hodeau, O. Béthoux, M. Perroux, *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, *74*(2), 278-281.
- [Olm01] **Isolierung und strukturelle Charakterisierung des endohedralen Fullerenes Sc₃N@C₇₈**, M.M. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias, J.C. Duchamp, S. Stevenson, D. Marciu, H.C. Dorn, A.L. Balch, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*(7), 1263-1265.
- [Ono96] **In situ high-resolution infrared spectroscopy of a photopolymerized C₆₀ film**, J. Onoe, K. Takeuchi, *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*(9), 6167-6171.
- [Ono97] **XPS study of a photopolymerized C₆₀ film**, J. Onoe, A. Nakao, K. Takeuchi, *Phys. Rev. B*, **1997**, *55*(15), 10051-10056.
- [Pie98] **Fullerenes as Chemical Atom Traps for Nitrogen and Phosphorus**, B. Pietzak, *Dissertation*, TU Berlin **1998**.
- [Pie00] B. Pietzak unveröffentliche Ergebnisse.
- [Por95] **Structure, stability and vibrational properties of polymerized C₆₀**, D. Porezag, M.R. Pederson, Th. Frauenheim, Th. Köhler, *Phys. Rev. B*, **1995**, *52*(20), 14963-14970.

- [Rao93] **Photoinduced Polymerization of Solid C₆₀ Films**, A.M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Y. Wang, W.-T. Lee, X.-X. Bi, P.C. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Duncan, I.J. Amster, *Science*, **1993**, *259*, 955-957.
- [Rao97] **Infrared and Raman studies of pressure-polymerized C₆₀**, A.M. Rao, P.C. Eklund, J.L. Hodeau, L. Marques, M. Núñez-Regueiro, *Phys. Rev B*, **1997**, *55*, 4766-4773.
- [Sau93] **Stable Compounds of Helium and Neon: He@C₆₀ and Ne@C₆₀**, M. Saunders, H.A. Jiménez-Vázquez, R.J. Cross, R.J. Poreda, *Science*, **1993**, *259*, 1428-1430.
- [Sau94a] **Incorporation of Helium, Neon, Argon, Krypton and Xenon into Fullerenes using High Pressure**, M. Saunders, H.A. Jiménez-Vázquez, R.J. Cross, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 2193-2194.
- [Sau94c] **³He NMR: A Powerful New Tool for Following Fullerene Chemistry**, M. Saunders, H.A. Jiménez-Vázquez, B.W. Bangerter, R.J. Cross, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 3621-3622.
- [Sau96] **Noble Gas Atoms inside Fullerenes**, M. Saunders, R.J. Cross, A. Jiménez-Vázquez, R. Shimshi, A. Khong, *Science*, **1996**, *271*, 1693-1697.
- [Sch87] **Hyperfine Structure of ¹⁴NIII 2p ²P_{3/2} by Quantum beats after Ion Surface Interaction at grazing Incidence**, A. Schirmacher, H. Winter, H.J. Andrä, Y. Ouerdame, J. Désesquelles, G. DoCao, A. Denis, *J. Physique*, **1987**, *48*, 905-909.
- [Sch91a] **Puls-Elektronenspinresonanz-Spektroskopie: Grundlagen, Verfahren und Anwendungsbeispiele**, A. Schweiger, *Angew. Chem.*, **1991**, *103*(3), 223-350.
- [Sch97] **Darstellung von Metallo-Endofullerenen unterschiedlicher Topoisomerie und Untersuchung ihrer Rotationsdynamik in Lösung**, P. Schweitzer, *Dissertation*, TU-Darmstadt, 1997.
- [Scu96] **What is the lowest-energy isomer of the C₆₀ dimer ?**, G.E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *257*, 583-586.
- [Shi92] **Mass Spectroscopic and ESR Characterization of Soluble Yttrium-Containing Metallofullerenes YC₈₂ and Y₂C₈₂**, H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 3571-3573.
- [Sho97] **Polynomial-time algorithms for prime factorization and discrete logarithms on a quantum computer**, *SIAM J. Comput.*, **1997**, *26*, 1484-1509. Natl. Lab., Prepr. Arch., Quantum Phys., arXiv:quant-ph/9508027.
- [Sol99] **EPR study of cation radicals of fullerene dimers C₁₂₀ and C₁₂₀O**, S.P. Solodovnikov, B.L. Tumanskii, V.V. Bashilov, V.I. Sokolov, S.F. Lebedkin, W. Krätschmer, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *303*, 387-390.

- [Ste99] **Small-bandgap endohedral metallofullerenes in high yield and purity.** S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M.R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M.M. Olmstead, K. Maitra, A.J. Fisher, A.L. Balch, H.C. Dorn, *Nature*, **1999**, *401*, 55-57.
- [Str93] **A theoretical study of buckminsterfullerene reaction products: $C_{60} + C_{60}$,** D.L. Strout, R.L. Murry, C. Xu, W.C. Eckhoff, G.K. Odom, G.E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *214(6)*, 576-582.
- [Tay90] **Isolation, Separation and Characterisation of the Fullerenes C_{60} and C_{70} : The Third Form of Carbon,** R. Taylor, J.P. Hare, A.K. Abdul-Sada und H. Kroto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 1423-1425.
- [Tay94] **Is C_{119} a Spirane and the First Fullerene to Contain a Four-membered Ring?**, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 1629-1630.
- [Ult60] **Some Observations on the Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Gaseous Free Radicals,** C.J. Ultee, *J. Phys. Chem.*, **1960**, *64*, 1873-1877.
- [Ved98] **Basics of Quantum Computation,** V. Vedral, M.B. Plenio, *Progress in Quantum Electronics*, **1998**, *22*, 1-28.
- [Wai00] **Thermal stability of the endohedral fullerenes $N@C_{60}$, $N@C_{70}$, and $P@C_{60}$,** M. Waiblinger, K. Lips, W. Harneit, A. Weidinger, E. Dietel, A. Hirsch, *Phys. Rev. B*, **2001**, *63(4)*, 045421 (Art. Nr.).
- [Wai01] M. Waiblinger, persönliche Mitteilung.
- [Wal61] **Paramagnetic Resonance of Defects Introduced Near the Surface of Solids by Mechanical Damage** G.K. Walters, T.L. Estle, *J. Appl. Phys.*, **1961**, *32*, 1854-1859.
- [Wan97] **Synthesis and X-ray structure of dumb-bell shaped C_{120} ,** G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, M. Shiro, *Nature*, **1997**, *387(5)*, 583-586.
- [Wan00] **C_{66} fullerene encaging a scandium dimer,** C.-R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara, *Nature*, **2000**, *408(6811)*, 426-427.
- [Wei93] **Computer Program EPR-NMR,** Department of Chemistry, University of Saskatchewan, Canada **1993**.
- [Wei94] **Electron Paramagnetic Resonance,** J.A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, John Wiley & Sons Inc., New York, **1994**.
- [Wei98] **Atomic nitrogen in C_{60} : $N@C_{60}$,** A. Weidinger, M. Waiblinger, P. Pietzak, T. Almeida-Murphy, *Appl. Phys. A*, **1998**, *A 66*, 287-292.

- [Wei99] **Pulse Electron Paramagnetic Resonance (EPR) and Electron-Nuclear Double Resonance (ENDOR) Investigation of N@C₆₀**, N. Weiden, H. Käss, K.-P. Dinse, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103(45), 9826-9830.
- [Yam99] **Isolation and Spectral Properties of Kr@C₆₀, a Stable van der Waals Molecule**, Kazunori Yamamoto, Martin Saunders, Anthony Khong, R. James Cross, Jr., Michael Grayson, Michael L. Gross, Angelo F. Benedetto, R. Bruce Weisman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1591-1596.

Anhang A

Boolsche Algebra

Analog zu klassischen Computern werden die Rechenschritte eines Quantencomputers auf der Implementierung logischer Gatter basieren, von denen die Grundtypen hier vorgestellt werden sollen.

Das No Operation (NOP) Gatter Das No Operation Gatter überträgt den Ausgangszustand unverändert auf den Endzustand und ist damit das einfachste Gatter. Die Transformationsmatrix besteht dabei aus der Einheitsmatrix.

In		Out	
0	0	0	0
0	1	0	1
1	0	1	0
1	1	1	1

$$\hat{U}_{\text{NOP}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Das Controlled-Not (CNOT) Gatter Bei dem Controlled Not Gatter wird der Status eines Target-Bits (t) verändert, wenn sich das Control-Bit (c) im Zustand $|1\rangle$ befindet. Es wird auch als *exclusive OR* (XOR) Gatter bezeichnet, da der Wert des Target Bits nur dann invertiert wird, wenn entweder das Control oder das Target-Bit den Wert 1 besitzen. Das Verhalten dieses Gatter läßt sich mittels einer Booleschen Wahrheitstabelle darstellen.

In		Out	
c	t	c	t
0	0	0	0
0	1	0	1
1	0	1	1
1	1	1	0

$$\hat{U}_{\text{CNOT}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Das Not (I_2) - Gatter Dieses Gatter invertiert den Status des zweiten Bit (I_2). Seine Wahrheitstabelle und Transformationsmatrix stellen sich folgendermaßen dar.

In		Out	
0	0	0	1
0	1	0	0
1	0	1	1
1	1	1	0

$$\hat{U}_{\text{NOT}(I_2)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Das SWAP-Gatter Das Swap-Gatter vertauscht die Zustände der beiden input-Bits und wird dargestellt durch:

In		Out	
I_1	I_2	I_1	I_2
0	0	0	0
0	1	1	0
1	0	0	1
1	1	1	1

$$\hat{U}_{\text{SWAP}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Das Toffoli-Gatter Das Toffoli-Gatter ist selbst ein universelles Gatter, da man daraus durch $c_1 = 1$ ein CNOT- und durch $c_1, c_2 = 1$ ein NOT-Gatter erzeugen kann, aus deren Kombination jede logische Operation zugänglich ist. Das Toffoli-Gatter zählt zur Klasse der 3-Qubit-Gatter und besitzt eine 8-dimensionale Basis. Die Elemente der Basis sind: $|000\rangle, |001\rangle, \dots, |111\rangle$.

In			Out		
c_1	c_2	t	c_1	c_2	t
0	0	0	0	0	0
0	0	1	0	0	1
0	1	0	0	1	0
0	1	1	0	1	1
1	0	0	0	0	0
1	0	1	0	0	1
1	1	0	0	1	1
1	1	1	0	1	0

$$\hat{U}_{\text{Toffoli}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Anhang B

Shift-Operatoren

Bei Berechnungen mit Spin-Operatoren verwendet man häufig Shift-Operatoren, die folgendermaßen definiert sind:

$$\hat{J}_+ \equiv \hat{J}_x + i\hat{J}_y \quad \hat{J}_- \equiv \hat{J}_x - i\hat{J}_y \quad (\text{B.1})$$

Man bezeichnet \hat{J}_+ als *Aufsteigeoperator*, weil er im Eigenwertspektrum eine Stufe höher steigt und \hat{J}_- als *Absteigeoperator*, weil er im Eigenwertspektrum eine Stufe tiefer zeigt. Dies wird deutlich, wenn man folgende Gleichungen betrachtet:

$$\hat{J}_+|l, m\rangle = \zeta_m|l, m+1\rangle \quad \hat{J}_-|l, m\rangle = \xi_m|l, m-1\rangle \quad (\text{B.2})$$

Dabei sind ζ_m, ξ_m skalare Parameter und keine Eigenwerte. Die Parameter l und m symbolisieren die Spinquantenzahl und die magnetische Spinquantenzahl. Die Zahl der Eigenwerte ist endlich. Wenn man den Eigenvektor, der zum höchsten Eigenwert gehört mit $|i, m'\rangle$ bezeichnet m' und den Eigenvektor, der zum niedrigsten Eigenwert gehört mit $|i, m''\rangle$ bezeichnet, gilt:

$$\hat{J}_+|i, m'\rangle = 0 \quad \hat{J}_-|i, m''\rangle = 0 \quad (\text{B.3})$$

Wendet man diese Operatoren auf die Spinfunktionen $|m_{S1}\rangle$ und $|m_{S2}\rangle$ aus Kapitel 6.4 an, so kann man die Ergebnisse tabellarisch zusammenfassen.

m_S	$\hat{S}_+ m_S\rangle$	$\hat{S}_- m_S\rangle$
3/2	0	$\sqrt{3} 1/2\rangle$
1/2	$\sqrt{3} 3/2\rangle$	$2 -1/2\rangle$
-1/2	$2 1/2\rangle$	$\sqrt{3} -3/2\rangle$
-3/2	$\sqrt{3} -1/2\rangle$	0

Anhang C

Die Eigenwerte des Hamiltonian von N@C₆₀-N@C₆₀

Zustand	Eigenwert
1⟩	$3\omega_e + \frac{9}{4}(D_{zz} + J_0)$
2⟩	$2\omega_e + \frac{3}{2}D_{zz} - \frac{3}{4}J_0$
3⟩	$2\omega_e + \frac{9}{4}J_0$
4⟩	$\omega_e - \frac{1}{4}(D_{zz} + J_0) - \frac{1}{2} \left(\sqrt{7D_{zz}^2 - 22D_{zz}J_0 + 25J_0^2} \right)$
5⟩	$\omega_e - \frac{3}{4}(D_{zz} + J_0)$
6⟩	$\omega_e - \frac{1}{4}(D_{zz} + J_0) + \frac{1}{2} \left(\sqrt{7D_{zz}^2 - 22D_{zz}J_0 + 25J_0^2} \right)$
7⟩	$-\frac{3}{4}D_{zz} - \frac{9}{4}J_0 - \frac{3}{4} \left(\sqrt{5D_{zz}^2 + 4D_{zz}J_0 + 4J_0^2} \right)$
8⟩	$-\frac{7}{4}D_{zz} - \frac{1}{4}J_0 - \frac{1}{4} \left(\sqrt{13D_{zz}^2 - 4D_{zz}J_0 + 100J_0^2} \right)$
9⟩	$-\frac{3}{4}D_{zz} - \frac{9}{4}J_0 + \frac{3}{4} \left(\sqrt{5D_{zz}^2 + 4D_{zz}J_0 + 4J_0^2} \right)$
10⟩	$-\frac{7}{4}D_{zz} - \frac{1}{4}J_0 + \frac{1}{4} \left(\sqrt{13D_{zz}^2 - 4D_{zz}J_0 + 100J_0^2} \right)$
11⟩	$-\omega_e - \frac{1}{4}(D_{zz} + J_0) - \frac{1}{2} \left(\sqrt{7D_{zz}^2 - 22D_{zz}J_0 + 25J_0^2} \right)$
12⟩	$-\omega_e - \frac{3}{4}(D_{zz} + J_0)$
13⟩	$-\omega_e - \frac{1}{4}(D_{zz} + J_0) + \frac{1}{2} \left(\sqrt{7D_{zz}^2 - 22D_{zz}J_0 + 25J_0^2} \right)$
14⟩	$-2\omega_e + \frac{3}{2}D_{zz} - \frac{3}{4}J_0$
15⟩	$-2\omega_e + \frac{9}{4}J_0$
16⟩	$-3\omega_e + \frac{9}{4}(D_{zz} + J_0)$

Tabelle C.1: Eigenwerte der elektronischen Hamiltonmatrix.

Zustand	Eigenvektor
$ 1\rangle$	$1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0$
$ 2\rangle$	$0, -1, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0$
$ 3\rangle$	$0, 1, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0$
$ 4\rangle$	$0, 0, 1, 0, 0, \frac{1}{6} \frac{\sqrt{3}(2D_{zz}+2J_0-2\%3)}{2J_0-D_{zz}}, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0$
$ 5\rangle$	$0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, -1, 0, 0, 0, 0, 0, 0$
$ 6\rangle$	$0, 0, 1, 0, 0, \frac{1}{6} \frac{\sqrt{3}(2D_{zz}+2J_0+2\%3)}{2J_0-D_{zz}}, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0$
$ 7\rangle$	$0, 0, 0, -1, 0, 0, -\frac{1}{3} \frac{6D_{zz}-3\%1}{2J_0-D_{zz}}, 0, 0, -\frac{1}{3} \frac{6D_{zz}-3\%1}{2J_0-D_{zz}}, 0, 0, 1, 0, 0, 0$
$ 8\rangle$	$0, 0, 0, -\frac{1}{3} \frac{2D_{zz}+8J_0+2\%0}{2J_0-D_{zz}}, 0, 0, 1, 0, 0, 1, 0, 0, -\frac{1}{3} \frac{2D_{zz}+8J_0+2\%0}{2J_0-D_{zz}}, 0, 0, 0, 0$
$ 9\rangle$	$0, 0, 0, -1, 0, 0, -\frac{1}{3} \frac{6D_{zz}+3\%1}{2J_0-D_{zz}}, 0, 0, -\frac{1}{3} \frac{6D_{zz}+3\%1}{2J_0-D_{zz}}, 0, 0, 1, 0, 0, 0$
$ 10\rangle$	$0, 0, 0, -\frac{1}{3} \frac{2D_{zz}+8J_0-\%2}{2J_0-D_{zz}}, 0, 0, 1, 0, 0, 1, 0, 0, -\frac{1}{3} \frac{2D_{zz}+8J_0-\%2}{2J_0-D_{zz}}, 0, 0, 0, 0$
$ 11\rangle$	$0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, \frac{1}{6} \frac{\sqrt{3}(2D_{zz}+2J_0-2\%3)}{2J_0-D_{zz}}, 0, 0, 1, 0, 0$
$ 12\rangle$	$0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, -1, 0, 0$
$ 13\rangle$	$0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, \frac{1}{6} \frac{\sqrt{3}(2D_{zz}+2J_0+2\%3)}{2J_0-D_{zz}}, 0, 0, 1, 0, 0$
$ 14\rangle$	$0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, -1, 0, 0, 1, 0, 0$
$ 15\rangle$	$0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 1, 0$
$ 16\rangle$	$0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1$
$\%1 = \sqrt{5D_{zz}^2 - 4J_0D_{zz} + 4J_0^2}$ $\%2 = \sqrt{13D_{zz}^2 - 4J_0D_{zz} + 100J_0^2}$ $\%3 = \sqrt{7D_{zz}^2 - 22J_0D_{zz} + 25J_0^2}$	

Anhang D

Das Programm Madelung.cc

```
#include <iostream.h>
#include <fstream.h>
#include <strings.h>
#include<stdlib.h>
#include<stdio.h>
#include<math.h>

/*****
**  Dieses Programm berechnet die Summe  $1/(r^6)$  fuer ein kubisch flaechen-
**  zentriertes Gitter
**  als Option beim Aufruf muss der start und Endwert fuer (hkl) als eine
**  Integerzahl uebergeben werden
**  Ausserdem werden die Aussenatome der Zelle gewichtet. Eckenatome = 1/8
**  Atome auf Flaechenmitten = 1/2, Atome auf Kanten = 1/4
*****/

int main(int argc, char *argv[])
{
    int i = 10;
    int j = 0;
    double dist = 0.0;
    double r = 0.0;
    int rst = 0;
    float sum = 0.0;
    float gew = 0.0;
    int h,k,l;

    i = atoi(argv[1]);

    for(h=-i;h<(i+1);h++) {
        for(k=-i;k<(i+1);k++) {
            for(l=-i;l<(i+1);l++) {
```

```
gew = 1;
if ((abs(h)==i && abs(k)!=i && abs(l)!=i)||
    (abs(h)!=i && abs(k)==i && abs(l)!=i)||
    (abs(h)!=i && abs(k)!=i && abs(l)==i) )
    gew = 0.5;
if ((abs(h)==i && abs(k)==i && abs(l)!=i)||
    (abs(h)!=i && abs(k)==i && abs(l)==i)||
    (abs(h)==i && abs(k)!=i && abs(l)==i) ) {
    gew = 0.25;
}
if (abs(h) == i && abs(k) == i && abs(l) == i) {
    gew = 0.125;
}
dist = sqrt((h*h) + (k*k) + (l*l)) / 2.0;
rst = (int)((h*h) + (k*k) + (l*l)) % 2;
if (dist != 0.0 && rst == 0) {
    r = gew * pow(dist, -6.0);
    sum = sum + r;
}
}
}
}
cout << sum << "\n";
return 0;
}
}
```

Anhang E

Das Programm M2.cc

```
#include <iostream.h>
#include <fstream.h>
#include <strings.h>
#include<stdio.h>
#include<math.h>

/*****
** This program calculates the second moment of a spectrum, with      **
** a Gauss B-Field axis and a fixed w0 of 3423.21 G                  **
*****/

main(int argc, char *argv[])
{
    int m;
    for (m=1;m<argc;m++) {
        int t = 0;
        char *ptr;
        char ausgabe[255] = " ";
        char suffix[] = ".xma";

        ifstream fin;
        ofstream fout;

        ptr = argv[m];
        t = strlen (ptr);
        strncpy(ausgabe,ptr,(t - 4));
        strcat(ausgabe,suffix);
```

```

fin.open(argv[m],ios::in );
fout.open(ausgabe,ios::out);

int i = 0;
int j = 0;
int w = 0;
float inkr = 0.0;
float m2 = 0.0;
float dw = 0.0;
float itk = 0.0;
float itn = 0.0;
float w0 = 3423.21;
float eprint[8192];
float bfield[8192];

/* Read Data */

while (fin.peek() != EOF) {
    fin >> bfield[i];
    fin >> eprint[i];
    i++;
}

/* the value next to a given w0 */

while(bfield[j] < w0) {
    for(j=0;j<i;j++) {
        if(bfield[j] > w0) {
break;
        }
        w = j;
    }
}

cout << "w = " << w << " " << "i = " << i << "\n";

/* Calculate the x-axis interval */

dw = (bfield[i-2] - bfield[0])/(i-1) * 1.760859219e+07;
cout << "dw = : " << dw << " " << bfield[i-2] << "\n";

/* Transform B-Field Gauss units to angular velocity */

for(j=0;j<(i-1);j++) {
    bfield[j] = bfield[j] * 1.760859219e+07;
}

```

```
}
w0 = w0 * 1.760859219e+07;

/* Normalize f(w) */
for(j=w;j>0;j--) {
    itk = eprint[j] * dw;
    itn = itn + itk;
}
cout << "dw = : " << dw << " " << itn << "\n";

/* calculate the second moment */

fout.setf(ios::scientific,ios::floatfield);
for(j=w;j>0;j--) {
    inkr = (w0 - bfield[j]) * (w0 - bfield[j]) * eprint[j] * dw / itn;
    m2 = m2 + inkr;
    fout << bfield[j] << " " << m2 << "\n";
}

    fin.close();
    fout.close();
}
return 0;
}
```

Lebenslauf

Name: Burkart Gödde
Anschrift: Ludwigshöhstr. 2
64285 Darmstadt
Geburtsdatum: 15.08.1969 in Offenbach
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulausbildung:

1976–1980: Grundschule in Mühlheim
1980–1989: Leibnizschule Offenbach, Abschluß Abitur

Wehrdienst:

06/1989–08/1990: Pionierbataillon 2 Hann. Münden

Hochschulausbildung:

seit 10/1990 Technische Hochschule Darmstadt
Studium der Chemie

Diplomarbeit unter Leitung von Prof. Dr. K.-H. Homann.

Titel: Trennung von Fullerenen und PAH aus Flammen mittels HPLC

Promotion unter Leitung von Prof. Dr. K.-P. Dinse.

Titel: Synthese und Spektroskopie angereicherter stickstoffdohedraler Fullerene

Darmstadt, den 27. Oktober 2001

Burkart Gödde

27. Oktober 2001
Ludwigshöhstr. 2
64285 Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Burkart Gödde

27. Oktober 2001
Ludwigshöhstr. 2
64285 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.